
Periodisch mesoporöse Organokieselgele: Modifikation, Analyse und Anwendung in der Katalyse

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur
Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften" (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation
(D386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Dirk Schaffner

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. Werner R. Thiel
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15.09.2016

Technische Universität Kaiserslautern 2016

Dekan: Prof. Dr. C. van Wüllen

Prüfungskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. E. Trommer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von November 2010 bis Dezember 2014 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel im Fachbereich Chemie / Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Kaiserslautern, den 23. August 2016

Dirk Schaffner

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis.....	XIX
1 Einleitung	1
1.1 Periodisch mesoporöse Organokieselgele (PMOs)	1
1.2.1 Mesoporöse Materialien	1
1.2.2 Eigenschaften von PMOs	3
1.2 Der Sol-Gel-Prozess	4
1.2.1 Kokondensation	5
1.2.2 Kondensation mit Strukturtemplaten	6
1.3 Modifikation.....	10
1.3.1 Organische Modifikation	10
1.3.2 Modifikation durch Pfropfung (eng. grafting).....	11
1.3.3 Modifikation durch Einbau funktioneller Materialien in die Gitterstruktur.....	12
1.4 Forschungskolleg MAGNENZ	13
1.5 Katalyse	14
1.6 Messmethoden.....	17
1.6.1 Kernspinresonanzspektroskopie	17
1.6.2 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	22
1.6.3 Infrarot Spektroskopie	22
1.6.4 UV/Vis und Fluoreszenz-Spektroskopie	25
1.6.5 Kristallstrukturanalyse	27
1.6.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	29
1.6.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	29
1.6.8 Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffadsorption und -desorption und Auswertung nach Brunnauer, Emmet und Teller (BET).....	30

1.6.9	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	33
1.6.10	Elementaranalyse	34
2	Motivation und Zielstellung	35
2.1	Synthesen	35
2.2	Katalysen	36
3	Ergebnisse und Diskussion	37
3.1	Synthesen	37
3.1.1	Synthese des Precursors 1,4-Bis(triethylsilyl)benzol	37
3.1.2	Synthese des Phenylen-PMOs	39
3.1.3	Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	43
3.1.4	Synthese des Biphenylen-PMOs	46
3.1.5	Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin	50
3.1.6	Synthese von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin	52
3.1.7	Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Mercapto-PMOs PMO-Si-SH	53
3.1.8	Einbringen von Quecksilberacetat in das Mercapto-PMO	59
3.1.9	Grafting von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-Si-NCO..	64
3.1.10	Synthese von Acridin-9(10H)-on (Acridon)	70
3.1.11	Einbringen von Acridon in das Isocyanato-PMO	73
3.1.12	Synthese des Linkers <i>N,N</i> -Bis(diphenylphosphinomethyl)- 3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin	78
3.1.13	Synthese des Linkers <i>N,N</i> -Bis((diphenylphosphino)methyl)- 3-(triethoxysilyl)propan-1-amin	81
3.1.14	Grafting des Linkers <i>N,N</i> -Bis(diphenylphosphinomethyl)- 3-(triethoxysilyl)propan-1-amin auf Phenylen-PMO	85
3.1.15	Einbringen des Wilkinson-Katalysators Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) in PMO-Si-NP ₂	91
3.1.16	Grafting von (<i>N,N</i> -Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Phenylen-PMO	97
3.1.17	Synthese von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat	100
3.1.18	Synthese von <i>N</i> -(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10-	

	(9H)-yl)acetamid.....	101
3.1.19	Synthese der Maghemit-Nanopartikel	103
3.1.20	Synthese der magnetischen Nickelferrit Nanopartikel	103
3.1.21	Synthese des magnetischen Phenylen-PMOs Fe-PMO	105
3.1.22	Synthese des Nitro-PMOs PMO-NO ₂	111
3.1.23	Synthese des Amino-PMOs PMO-NH ₂	117
3.1.24	Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-NCO	120
3.1.25	Synthese des magnetischen Nitro-PMOs Fe-PMO-NO ₂	124
3.1.26	Synthese des magnetischen Amin-PMOs Fe-PMO-NH ₂	126
3.1.27	Grafting von (<i>N,N</i> -Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Dimethylamino- PMOs Fe-PMO-Si-NMe ₂	128
3.1.28	Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Mercapto- PMOs Fe-PMO-Si-SH	130
3.1.29	Synthese von magnetischen Nanopartikeln mit endständig aminiertem Coating	133
3.1.30	Beschichtung von Maghemitnanopartikeln mit SiO ₂	135
3.2	Katalyseexperimente	137
3.2.1	Katalytische Wasseraddition	137
3.2.2	Katalytische Hydroborierung von Styrol mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator	143
3.2.3	Katalytische Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator	147
3.3	Methantrisulfonsäure.....	151
3.3.1	Einbringen von Methantrisulfonsäure in das Phenylen-PMO	151
3.3.1.1	Chloroform.....	152
3.3.1.2	Acetonitril	154
3.3.1.3	1,4-Dioxan	158
3.3.2	Kristallisation von Salzen der Methantrisulfonsäure.....	160
3.3.2.1	(NH ₄) ₃ [HC(SO ₃) ₃].....	162
3.3.2.2	Na ₃ [HC(SO ₃) ₃] · 3 H ₂ O	162

3.3.2.3	$K_3[HC(SO_3)_3] \cdot H_2O$	164
3.3.2.4	$Cs_2(H_3O)[HC(SO_3)_3] \cdot H_2O$	165
3.3.2.5	$[Cr(H_2O)_6]_2[HC(SO_3)_3] \cdot 4 H_2O$	166
3.3.2.6	$[Co(H_2O)_6][Co(H_2O)_4(HC(SO_3)_3)]_2$	167
3.3.2.7	$[Cu(H_2O)_4]_3[HC(SO_3)_3]_2 \cdot 2 H_2O$	168
3.3.2.8	$Pb_3[HC(SO_3)_3]_2 \cdot 7 H_2O$	169
4	Zusammenfassung	170
4.1	Synthesen	170
4.1.1	Darstellung der PMOS	170
4.1.2	Kovalente Modifikation des PMOs	170
4.1.3	Acridon	171
4.1.4	Nanopartikel und magnetisches PMO	171
4.1.5	Methantrisulfonsäure	172
4.2	Katalysen	172
4.3	Ausblick	172
5	Experimenteller Teil	174
5.1	Arbeitstechniken und verwendete Geräte	174
5.1.1	Arbeitstechniken	174
5.1.2	Messgeräte	174
5.1.2.1	Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)	174
5.1.2.2	Magnetische Kernresonanzspektroskopie im Festkörper (MAS-NMR)	174
5.1.2.3	Elementaranalyse	175
5.1.2.4	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	175
5.1.2.5	Stickstoff-Adsorption-Desorptionsmessungen (BET)	175
5.1.2.6	Thermogravimetrie (TGA)	175
5.1.2.7	SQUID Messungen	176
5.1.2.8	Atom Absorptions Spektroskopie (AAS)	176
5.1.2.9	Infrarot-Spektroskopie (IR)	176
5.1.2.10	Fluoreszenzspektroskopie	176
5.2	Arbeitsvorschriften	177
5.2.1	Synthese des Precursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol	177

5.2.2	Synthese des Phenylen-PMOs	177
5.2.3	Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	178
5.2.4	Synthese des Biphenylen-PMOs.....	179
5.2.5	Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin.....	180
5.2.6	Synthese von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin.....	181
5.2.7	Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Mercapto-PMOs PMO-Si-SH.....	181
5.2.8	Einbringen von Quecksilberacetat in das Mercapto-PMO	182
5.2.9	Grafting von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-Si-NCO..	184
5.2.10	Synthese von Acridin-9(10H)-on (Acridon).....	184
5.2.11	Einbringen von Acridon in das Isocyanato-PMO.....	185
5.2.12	Synthese des Linkers <i>N,N</i> -Bis(diphenylphosphinomethyl)- 3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin	186
5.2.13	Synthese des Linkers <i>N,N</i> -Bis((diphenylphosphino)methyl)- 3-(triethoxysilyl)propan-1-amin	187
5.2.14	Grafting des Linkers <i>N,N</i> -Bis(diphenylphosphinomethyl)- 3-(triethoxysilyl)propan-1-amin auf Phenylen-PMO	188
5.2.15	Einbringen des Wilkinson-Katalysators Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) in PMO-Si-NP ₂	188
5.2.16	Grafting von (<i>N,N</i> -Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Phenylen-PMO	189
5.2.17	Synthese von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat.....	191
5.2.18	Synthese von <i>N</i> -(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10- (9H)-yl)acetamid.....	192
5.2.19	Synthese der Maghemit-Nanopartikel	192
5.2.20	Synthese der magnetischen Nickelferrit Nanopartikel	193
5.2.21	Synthese des magnetischen Phenylen-PMOs Fe-PMO	193
5.2.22	Synthese des Nitro-PMOs PMO-NO ₂	194
5.2.23	Synthese des Amino-PMOs PMO-NH ₂	195
5.2.24	Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-NCO	196
5.2.25	Synthese des magnetischen Nitro-PMOs Fe-PMO-NO ₂	197
5.2.26	Synthese des magnetischen Amin-PMOs Fe-PMO-NH ₂	198
5.2.27	Grafting von (<i>N,N</i> -Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf	

	Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Dimethylamino- PMOs Fe-PMO-Si-NMe ₂	199
5.2.28	Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Mercapto- PMOs Fe-PMO-Si-SH	130
5.2.29	Synthese von magnetischen Nanopartikeln mit endständig aminiertem Coating	200
5.2.30	Beschichtung von Maghemitnanopartikeln mit SiO ₂	201
5.2.31	Katalytische Wasseraddition	202
5.2.32	Katalytische Hydroborierung von Styrol mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator	202
5.2.33	Katalytische Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator	203
5.2.34	Einbringen von Methantrisulfonsäure in das Phenylen-PMO	204
5.2.35	Kristallisation von Salzen der Methantrisulfonsäure.....	205
6	Literaturverzeichnis	207
7	Anhang	214
7.1	IR-Spektren	214
7.2	Weitere NMR-Spektren.....	224
7.3	Kristallstrukturdaten.....	227
7.4	Danksagung.....	235
7.5	Zusammenfassung.....	237
7.6	Lebenslauf	238

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, 10 ⁻¹⁰ m
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
Bu	Butyl
C ₁₈ TAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CHCl ₃	Chloroform
CHNS	Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel
COOH	Carboxy
d	Tag
D ₂ O	deutერიertes Wasser
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	perdeutერიertes Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtO	Ethoxy
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
IC	<i>internal conversion</i> (dt. innere Umwandlung)
ISC	<i>inter system crossing</i> (dt. Intersystem Übergang, unüblich)
KOH	Kaliumhydroxid
m-%	Massenprozent
Me	Methyl
MeO	Methoxy
MeOH	Methanol
min	Minuten

J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
MAS	magic angle spinning (dt. Rotation im magischen Winkel)
ppm	parts per million
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett
sext	Sextett
Sial	aryliertes Siliziumatom
Siar	alkyliertes Siliziumatom
t	Triplett

IR Infrarot-Spektroskopie

ATR	<i>attenuated total reflection</i> (dt. abgeschwächte Totalreflexion)
br	breit
FT	Fourier-Transformation
m	mittel
s	stark
T	Transmission
v	Wellenzahl
w	schwach

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.01	Porengröße und -radienverteilung bei mikro-, meso- und makroporösen Stoffen	2
Abb. 1.02	Auswahl an möglichen PMO-Precursoren	3
Abb. 1.03	Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel eines Alkoxysilans	4
Abb. 1.04	Vier mögliche Template	6
Abb. 1.05	Templatgesteuerte Synthese mesoporöser Materialien am Beispiel der Reaktion von TEOS zu MCM-41	7
Abb. 1.06	Drei mögliche Anordnungen der Micellen im dreidimensionalen Raum	7
Abb. 1.07	Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Templatmolekülen und dem kondensierten Precursor	8
Abb. 1.08	Organische Modifikation eines phenylenverbrückten PMOs am Beispiel der Friedel-Crafts-Alkylierung	10
Abb. 1.09	Beispielreaktion für Grafting zum Aufbringen einer R-Gruppe auf die Oberfläche eines Silikats	11
Abb. 1.10	Auswahl an Homogenkatalysatoren	15
Abb. 1.11	Aufspaltung des Energieniveaus eines Kernspins mit $S = \frac{1}{2}$ durch den Zeeman-Effekt in zwei Energieniveaus mit den magnetischen Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$	18
Abb. 1.12	^1H -NMR-Spektrum von Ethanol gemessen bei 89.56 MHz und Struktur von Ethanol mit an Protonengruppen angemarkten chemischen Verschiebungen	21
Abb. 1.13	Die sechs verschiedenen Schwingungen am Beispiel von Wasser	23
Abb. 1.14	Jablonski Termschema mit den möglichen Übergängen der Valenzelektronen in verschiedene Anregungszustände	25
Abb. 1.15	Beugungsgeometrie für konstruktive und destruktive Interferenz	28
Abb. 1.16	Stickstoffsorptionsisotherme von mesoporösem SBA-15	31
Abb. 1.17	Klassifizierungen von Sorptionsverhalten und Hystereseschleifen nach IUPAC	32
Abb. 1.18	Porenradienverteilung von mesoporösem SBA-15	32
Abb. 3.1	Darstellung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol	37

Abb. 3.2	¹ H-NMR-Spektrum von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol	38
Abb. 3.3	Darstellung des Phenylen-PMOs	39
Abb. 3.4	¹³ C-CP-MAS-NMR-Spektren des Phenylen-PMOs.....	40
Abb. 3.5	²⁹ Si-CP-MAS-NMR-Spektren des Phenylen-PMOs.....	40
Abb. 3.6	Röntgenbeugungsreflexe von Phenylen-PMOs im Bereich 0° < 2θ < 50°	41
Abb. 3.7	Thermogravimetrische Analyse des Phenylen-PMOs.....	42
Abb. 3.8	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des Phenylen-PMOs.....	43
Abb. 3.9	Darstellung von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	44
Abb. 3.10	¹ H-NMR-Spektrum des nicht aufgereinigten 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	45
Abb. 3.11	Darstellung des Biphenylen-PMOs.....	46
Abb. 3.12	Röntgenbeugungsreflexe von Produktes der Biphenylen-PMO-Synthese im Bereich 0° < 2θ < 50°	47
Abb. 3.13	Thermogravimetrische Analyse des Biphenylen-PMOs.....	48
Abb. 3.14	¹³ C-CP-CP-MAS-NMR-Spektren des Biphenylen-PMOs.....	48
Abb. 3.15	²⁹ Si-CP-CP-MAS-NMR-Spektren des Biphenylen-PMOs	49
Abb. 3.16	Darstellung von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin	50
Abb. 3.17	¹ H-NMR-Spektrum der Lösung	51
Abb. 3.18	¹ H-NMR-Spektrum der vermessenen Nadeln	51
Abb. 3.19	Darstellung von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin	53
Abb. 3.20	Darstellung des Mercapto-PMOs PMO-Si-SH	54
Abb. 3.21	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-SH im Bereich 0° < 2θ < 60°.	54
Abb. 3.22	Thermogravimetrische Untersuchung des PMO-Si-SH.....	55
Abb. 3.23	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des PMO-Si-SH	56
Abb. 3.24	¹³ C-CP-CP-MAS-NMR-Spektren des PMO-Si-SH	57
Abb. 3.25	²⁹ Si-CP-CP-MAS-NMR-Spektren des PMO-Si-SH	58
Abb. 3.26	Zwei mögliche Anbindungen aufgepropfter Moleküle am Beispiel von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.....	58
Abb. 3.27	Darstellung des quecksilberhaltigen PMOs PMO-Si-SHgOAc	59
Abb. 3.28	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-SHgOAc im Bereich 0° < 2θ < 50°	60

Abb. 3.29	Thermogravimetrische Untersuchung des PMO-Si-SHgOAc	61
Abb. 3.30a	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme des PMO-Si-SHgOAc.....	61
Abb. 3.30b	Porenradienverteilung des PMO-Si-SHgOAc.....	62
Abb. 3.31	^{13}C -CP-CP-MAS-NMR von PMO-Si-SHgOAc	63
Abb. 3.32	^{13}C -NMR-Spektrum von 3-Mercaptopropytrimethoxysilan mit ca. 5% Acetoxy((3-(trimethoxysilyl)propyl)thio)quecksilber.....	63
Abb. 3.33	^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-SHgOAc.....	64
Abb. 3.34	Darstellung des Isocyanato-PMOs PMO-Si-NCO durch Grafting	65
Abb. 3.35	Thermogravimetrische Untersuchung des PMO-Si-NCO.....	65
Abb. 3.36	Fluoreszenzspektren von PMO-Si-NCO im Bereich 300-550 nm mit ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 366 nm.....	66
Abb. 3.37	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NCO im Bereich $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$	67
Abb. 3.38	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des PMO-Si-NCO	68
Abb. 3.39	^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NCO.....	69
Abb. 3.40	^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NCO	70
Abb. 3.41	Darstellung von Acridon	71
Abb. 3.42	^1H -NMR-Spektrum von Acridon in DMSO- d_6	71
Abb. 3.43	Röntgenbeugungsreflexe von Acridon im Bereich $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$	72
Abb. 3.44	Fluoreszenzspektren von Acridon im Bereich 300-550 nm mit ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 400 nm	73
Abb. 3.45	Darstellung des Acridon-tragenden PMOs PMO-Si-NHC(O)-Acr	73
Abb. 3.46	Fluoreszenzspektren des PMO-Si-NHC(O)-Acr im Bereich 300-550 nm mit ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 366 nm.....	74
Abb. 3.47	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NHC(O)-Acr im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$	75
Abb. 3.48	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des PMO-Si-NHC(O)-Acr	76
Abb. 3.49	^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NHC(O)-Acr.....	77
Abb. 3.50	^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NHC(O)-Acr	78

Abb. 3.51	Darstellung des Linkers N,N-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin	80
Abb. 3.52	¹ H-NMR-Spektrum von N,N-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(trimethoxy-silyl)propan-1-amin.....	80
Abb. 3.53	³¹ P-NMR-Spektrum von N,N-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(trimethoxy-silyl)propan-1-amin.....	81
Abb. 3.54	Darstellung des Linkers N,N-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin	82
Abb. 3.55	¹ H-NMR-Spektrum von N,N-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin	83
Abb. 3.56	³¹ P-NMR-Spektrum von N,N-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(triethoxysilyl)-propan-1-amin.....	83
Abb. 3.57	¹³ C-NMR-Spektrum von N,N-Bis((diphenylphosphino)-methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin	84
Abb. 3.58	Alternative Darstellung des Linkers N,N-Bis((diphenylphosphino)-methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin	85
Abb. 3.59	Darstellung des Linker-PMOs PMO-Si-NP ₂	85
Abb. 3.60	Thermogravimetrische Analyse des Linker-tragenden PMOs PMO-Si-NP ₂	86
Abb. 3.61	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NP ₂ im Bereich 0° < 2θ < 50°	87
Abb. 3.62	¹³ C-CP-MAS-NMR von PMO-Si-NP ₂	88
Abb. 3.63	²⁹ Si-CP-MAS-NMR von PMO-Si-NP ₂	88
Abb. 3.64	³¹ P-CP-MAS-NMR-Spektrum von PMO-Si-NP ₂	89
Abb. 3.65	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des PMO-Si-NP ₂	90
Abb. 3.66	Darstellung des Katalysator-PMOs PMO-Si-NP ₂ -Rh.....	91
Abb. 3.67	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NP ₂ -Rh im Bereich 0° < 2θ < 50°	92
Abb. 3.68	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des PMO-Si-NP ₂ -Rh.....	93
Abb. 3.69	Thermogravimetrische Analyse des Katalysator-PMOs PMO-Si-NP ₂ -Rh.....	94
Abb. 3.70	¹³ C-CP-MAS-NMR-Spektrum von PMO-Si-NP ₂ -Rh.....	95
Abb. 3.71	²⁹ Si-CP-MAS-NMR-Spektrum von PMO-Si-NP ₂ -Rh	95

Abb. 3.72	^{31}P -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NP ₂ -Rh	96
Abb. 3.73	Darstellung des aminierten PMOs PMO-Si-NMe ₂	97
Abb. 3.74	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NMe ₂ im Bereich 1.5° < 2θ < 40°	99
Abb. 3.75	Darstellung von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat	100
Abb. 3.76	^1H -NMR-Spektrum von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat in DMSO-d ₆	101
Abb. 3.77	Versuchte Darstellung von N-(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin- 10(9H)-yl)acetamid	102
Abb. 3.78	Darstellung der Maghemitnanopartikel.....	103
Abb. 3.79	Darstellung der magnetischen Nickelferrit-Nanopartikel	104
Abb. 3.80	Darstellung des magnetischen PMOs Fe-PMO.....	106
Abb. 3.81	Reaktion des magnetischen PMOs mit Salzsäure	106
Abb. 3.82	Thermogravimetrische Analyse des magnetischen PMOs Fe-PMO....	107
Abb. 3.83	Röntgenbeugungsreflexe von magnetischen PMOs Fe-PMO im Bereich 0° < 2θ < 60° mit horizontaler Kennzeichnung der PMO-Signale und vertikaler Kennzeichnung der Maghemitsignale....	108
Abb. 3.84	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des magnetischen PMOs Fe-PMO.....	109
Abb. 3.85	Feldabhängige Magnetisierungskurve des Fe-PMOs bei 300 K (beide Scanrichtungen überlagert).....	110
Abb. 3.86	Temperaturabhängige Magnetisierungskurven des Fe-PMOs	111
Abb. 3.87	Darstellung des Nitro-PMOs PMO-NO ₂	112
Abb. 3.88	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-NO ₂ im Bereich 0° < 2θ < 50° (gemessen mit Probenhalter).....	113
Abb. 3.89	Röntgenbeugungsreflexe des leeren Einsatzes im Bereich 0° < 2θ < 50°	113
Abb. 3.90	Thermogravimetrische Analyse des PMO-NO ₂	114
Abb. 3.91	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des nitrierten PMO PMO-NO ₂	115
Abb. 3.92	^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-NO ₂	116
Abb. 3.93	^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-NO ₂	116
Abb. 3.94	Darstellung des Amino-PMOs PMO-NH ₂	117
Abb. 3.95	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-NH ₂ im Bereich 0° < 2θ < 50° ...	118

Abb. 3.96	Thermogravimetrische Analyse des PMO-NH ₂	119
Abb. 3.97	¹³ C-CP-MAS-NMR von PMO-NH ₂	119
Abb. 3.98	²⁹ Si-CP-MAS-NMR von PMO-NH ₂	120
Abb. 3.99	Darstellung des Isocyanato-PMO PMO-NCO	121
Abb. 3.100	Röntgenbeugungsreflexe von PMO-NCO im Bereich 0° < 2θ < 50° ..	121
Abb. 3.101	Thermogravimetrische Analyse des PMO-NCO	122
Abb. 3.102	¹³ C-CP-MAS-NMR von PMO-NCO	123
Abb. 3.103	²⁹ Si-CP-MAS-NMR von PMO-NCO	123
Abb. 3.104	Darstellung des magnetischen, nitrierten PMOs Fe-PMO-NO ₂	124
Abb. 3.105	Röntgenbeugungsreflexe von Fe-PMO-Si-NO ₂ im Bereich 0° < 2θ < 50°	125
Abb. 3.106	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des magnetischen, nitrierten PMOs Fe-PMO-NO ₂	126
Abb. 3.107	Darstellung des magnetischen nitrierten PMOs Fe-PMO-NH ₂	127
Abb. 3.108	Darstellung des aminierten magnetischen PMOs Fe-PMO-Si-NMe ₂ ..	128
Abb. 3.109	Thermogravimetrische Analyse des magnetischen, aminierten PMOs Fe-PMO-Si-NMe ₂	129
Abb. 3.110	Darstellung des magnetischen Mercapto-PMO Fe-PMO-Si-SH	130
Abb. 3.111	Thermogravimetrische Analyse des magnetischen, mercaptogruppentragenden PMOs Fe-PMO-Si-SH	131
Abb. 3.112	Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme und Porenradienverteilung des magnetischen, mercaptogruppentragenden PMOs Fe-PMO-Si-SH	132
Abb. 3.113	Darstellung von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid	133
Abb. 3.114	¹ H-NMR-Spektrum von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid	134
Abb. 3.115	Darstellung von Ethyl-12-aminododekanoat	134
Abb. 3.116	Darstellung und Aufbringen auf Maghemitnanopartikel von Ethyl-12- amino-N-hydroxydodekanimidat	135
Abb. 3.117	Darstellung von 2-Hexanon durch quecksilberkatalysierte Addition von Wasser an 1-Hexin	137
Abb. 3.118	Katalysezyklus der Addition von Wasser an eine C-C-Dreifachbindung über Quecksilber(II)ionen	138
Abb. 3.119	Doppelkoordination von Mercaptogruppen an Quecksilber(II)	

	und daraus folgende Desaktivierung	139
Abb. 3.120	Überlagerte ^1H -NMR-Spektren von 1-Hexin (blau) und 2-Hexanon (rot) mit für die Ausbeutebestimmung verwendeten Signalen.....	140
Abb. 3.121	Darstellung von 1-Phenylethanol und 2-Phenylethanol über katalytische Hydroborierung mittels Wilkinsonkatalysator	144
Abb. 3.122	Katalysezyklus der katalytischen Hydroborierung mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator	145
Abb. 3.123	Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat.....	147
Abb. 3.124	Katalysezyklus der Bildung von Methyl-4-carbamoylbenzoat mittels heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator	148
Abb. 3.125	^1H -NMR-Spektrum des Produktgemischs mit 66% Umsatz gemessen in CDCl_3	149
Abb. 3.126	Darstellung des mit Methantrisulfonsäure versetzten PMOs	152
Abb. 3.127	Thermogravimetrische Analyse des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Chloroform	153
Abb. 3.128	^1H -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Chloroform	153
Abb. 3.129	^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Chloroform	154
Abb. 3.130	Thermogravimetrische Analyse des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril	155
Abb. 3.131	Röntgenbeugungsreflexe des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril, im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$	156
Abb. 3.132	^1H -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril	157
Abb. 3.133	^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril	157
Abb. 3.134	Thermogravimetrische Analyse des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan	158
Abb. 3.135	Röntgenbeugungsreflexe des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan, im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$...	159
Abb. 3.136	^1H -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan	159
Abb. 3.137	^{13}C -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs,	

	dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan	160
Abb. 3.138	Asymmetrische Einheit von $(\text{NH}_4)_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]$ und Packungsdiagramm	162
Abb. 3.139	Elementarzelle von $\text{Na}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und Bindungsdiagramm.	163
Abb. 3.140	Asymmetrische Einheit von $\text{K}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Bindungsdiagramm	164
Abb. 3.141	Asymmetrische Einheit von $\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Bindungsdiagramm	165
Abb. 3.142	Formaleinheit von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	166
Abb. 3.143	Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HC}(\text{SO}_3)_3)]_2$	167
Abb. 3.144	Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Packungsdiagramm	168
Abb. 3.145	Asymmetrische Einheit von $\text{Pb}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und Bindungsdiagramm	169
Abb. 5.1	1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol.....	177
Abb. 5.2	Phenylen-PMO	178
Abb. 5.3	4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	179
Abb. 5.3	4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl	180
Abb. 5.5	2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin.....	181
Abb. 5.6	2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin.....	181
Abb. 5.7	Mercapto-PMO PMO-Si-SH.....	182
Abb. 5.8	Quecksilberhaltiges PMO PMO-Si-SHgOAc	183
Abb. 5.9	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und Acetoxy((3- (trimethoxysilyl)-propyl)thio)-quecksilber	183
Abb. 5.10	Isocyanato-PMO PMO-Si-NCO	184
Abb. 5.11	Acridon	185
Abb. 5.12	Acridon-tragendes PMO PMO-Si-NHC(O)-Acr	186
Abb. 5.13	Darstellung des Linkers N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3- (trimethoxysilyl)propan-1-amin	186
Abb. 5.14	Darstellung des Linkers N,N-Bis(diphenylphosphino)methyl-3- (triethoxysilyl)propan-1-amin	187
Abb. 5.15	Linker-PMO PMO-Si-NP ₂	188
Abb. 5.16	Katalysator-PMO PMO-Si-NP ₂ -Rh	189
Abb. 5.17	Aminiertes PMO PMO-Si-NMe ₂	190

Abb. 5.18	Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat.....	191
Abb. 5.19	N-(6-aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetamid	192
Abb. 5.20	Maghemit	193
Abb. 5.21	Nickelferrit.	193
Abb. 5.22	Magnetisches PMOs Fe-PMO.....	194
Abb. 5.23	Darstellung des Nitro-PMOs PMO-NO ₂	195
Abb. 5.24	Amino-PMO PMO-NH ₂	196
Abb. 5.25	Isocyanato-PMO PMO-NCO	197
Abb. 5.26	Magnetisches, nitriertes PMO Fe-PMO-NO ₂	197
Abb. 5.27	Magnetisches, nitriertes PMO Fe-PMO-NH ₂	198
Abb. 5.28	Aminiertes, magnetisches PMO Fe-PMO-Si-NMe ₂	199
Abb. 5.29	Magnetisches Mercapto-PMO Fe-PMO-Si-SH	199
Abb. 5.30a	12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid	200
Abb. 5.30b	Ethyl-12-aminododekanoat	200
Abb. 5.31	Ethyl-12-amino-N-hydroxydodekanimidat und gecoatete Maghemitnanopartikel	201
Abb. 5.32	Hexin (links) und 2-Hexanon (rechts).....	202
Abb. 5.33	1-Phenylethanol (links) und 2-Phenylethanol (rechts).....	203
Abb. 5.34	Methyl-4-carbamoylbenzoat	204
Abb. 5.35	Mit Methantrisulfonsäure versetzter PMO.....	205

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1	Anwendungsgebiete für mesoporöse Materialien (Auswahl)	2
Tab. 3.1	Reaktionsbedingungen der quecksilberkatalysierten Addition von Wasser an 1-Hexin, Katalysatormasse 5 mg PMO-Si-SHgOAc.....	141
Tab. 3.2	Reaktionsbedingungen der quecksilberkatalysierten Addition von Wasser an 1-Hexin, Katalysatormasse 25 mg PMO-Si-SHgOAc.....	141
Tab. 3.3	Wechselzahlen der quecksilberkatalysierten Addition von Wasser an 1-Hexin.	143
Tab. 3.4	Reaktionszeiten, Ausbeuten und Konstitutionsisomerenverhältnis (2-Phenylethanol : 1-Phenylethanol) der katalytischen Hydroborierung von Styrol.	146
Tab. 3.5	Katalysatorart, -mengen und Ausbeuten der Synthese von Methyl-4- carbamoylbenzoat in Toluol nach 4 h bei 110°C bzw. 100°C.	149
Tab. 3.6	Ansatzgrößen und Kristallisationserfolg	161
Tab. 5.1	CHNS Werte der kristallisierten Salze der Methantrisulfonsäure.....	206

1 Einleitung

1.1 Periodisch mesoporöse Organokieselgele (PMOs)

Periodisch mesoporöse Organokieselgele (eng. periodic mesoporous organosilica, PMO) sind eine relativ neue Klasse an Hybridmaterialien, die sich von rein anorganischen Silikaten wie z. B. den Zeolithen dadurch unterscheiden, dass sie organische Gruppen als Teil ihres Gerüsts beinhalten. 1999 von drei verschiedenen Forschergruppen unabhängig voneinander^[1-3] synthetisiert, verbinden diese Materialien die Vorteile der anorganischen mit denen der organischen Chemie.

1.1.1 Mesoporöse Materialien

Als mesoporöse Stoffe von der IUPAC klassifiziert sind solche Materialien, die Poren im Bereich von 2 - 50 nm besitzen^[4]. Stoffe mit kleineren Poren werden als mikroporös bezeichnet, solche mit größeren Poren als makroporös. Abb. 1.01 zeigt die Klassifizierung nach Porenradiengröße und gibt weitere Informationen über die typische Porenradienverteilung der Materialien.

Die bekanntesten Vertreter der Klasse der mesoporösen Materialien sind die von Forschern der Mobil Corporation 1992 synthetisierten Zeolithe der MCM-Klasse (Mobil Composition of Matter)^[5] und die 1998 hergestellten und nach der University of California, Santa Barbara benannten SBA Materialien (Santa Barbara Amorphous type material) mit SBA-15 als bekanntestem Vertreter^[6]. Sie zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität, eine große spezifische Oberfläche von bis zu 1000 m²/g und eine schmale Porenradienverteilung aus. Die Porengröße lässt sich in einem weiten Bereich von 1.5 - 20 nm (MCM) bzw. 4.6 - 30 nm (SBA) durch die Wahl der Synthese unter optionaler Zuhilfenahme von Templaten einstellen. Die Anzahl der Anwendungsgebiete dieser Materialien ist seit ihrer Synthese vor 24 Jahren extrem stark gewachsen und beinhaltet unter anderem Katalyse, Trägermaterialien für katalytisch aktive Stoffe oder Medikamente, Anwendungen in der Sensortechnik und als Adsorbermaterial. Darüber hinaus lassen sich die möglichen Anwendungen nochmals erweitern, indem in die Struktur andere Elemente eingebaut bzw. in der fertigen Struktur ausgetauscht werden oder neue mesoporöse Materialien aus anderen Elementen als Silizium aufgebaut werden. Tabelle 1.01 zeigt eine kleine Auswahl an Anwendungsgebieten.

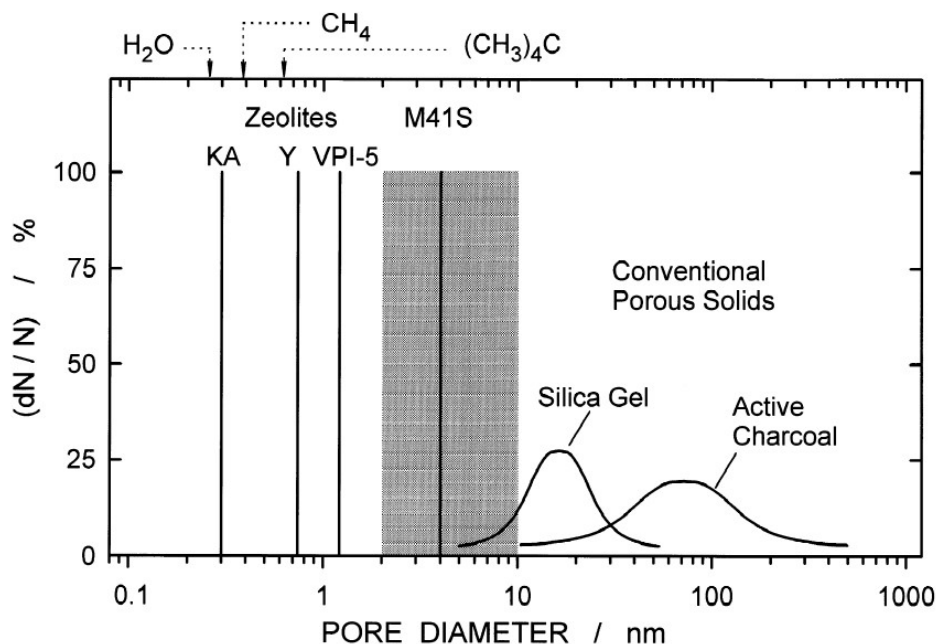


Abb. 1.01: Porengröße und -radienverteilung bei mikro-, meso- und makroporösen Stoffen.^[7] Die Abkürzungen stehen für KA - Kalium⁺-Form des Zeolith A, Y - Zeolith Y, VPI-5 - mikroporöses Aluminophosphat, M41S - mesoporöse Materialfamilie der auch MCM-41 angehört. Zum Vergleich sind die Größen von Wasser, Methan und Neopentan angegeben.

Tab. 1.01: Anwendungsgebiete für mesoporöse Materialien (Auswahl)

Anwendung	Grundelement	Zusatzelement	
Adsorber für PAKs	Silizium		Romão et al. ^[8]
Brennstoffzelle (Methanol)	Silizium	Nickel	Mohammed et al. ^[9]
Ethen zu Propen	Silizium		Iwamoto ^[10]
Ethen zu Propen	Silizium	Nickel	Iwamoto et al. ^[11]
Gastreinnung	Kohlenstoff	Stickstoff	Mahurin et al. ^[12]
gezielte Wirkstoffabgabe	Silizium		Guo et al. ^[13]
Heck-Reaktion	Silizium	Palladium	Ying et al. ^[14]
Katalyse	Silizium	Aluminium	Primo et al. ^[15]
Olefin Metathese	Silizium	Molybdän	Onaka et al. ^[16]
Photokatalyse	Silizium	Titan	Tatsumi et al. ^[17]
Quecksilberadsorber	Silizium	Schwefel	Puanngam et al. ^[18]
Schwermetalladsorption	Silizium	Schwefel	Pinnavaia et al. ^[19]
Wasseraufreinigung	Rhodium		Bartlett et al. ^[20]

1.1.2 Eigenschaften von PMOs

PMOs verbinden die Vorteile anorganischer mesoporöser Materialien mit der Modifizierbarkeit organischer Moleküle.

Die anorganische Komponente von PMOs besteht aus Si-O-Si-verbrückten Einheiten, die, ähnlich der SiO_4 -Tetraeder in Quarz, weitreichende Netzwerke aufbauen und somit die Grundbausteine für hochgeordnete Materialien darstellen. Die Silikatgrundstruktur liefert mit niedriger Wärmeleitung, niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, einer sehr kleinen elektrischen Leitfähigkeit und hoher Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischer oder kinetischer Einwirkung die Grundlage für sehr stabile Materialien mit hoher Anwendungsbreite.

Die organischen Anteile von PMOs sind die zwischen jeweils zwei Siliziumatomen befindlichen organischen Brückenmoleküle. An diesen Stellen steht der PMO für weitere Modifikationen aus dem Bereich der organischen Chemie zu Verfügung. Enthält die Brücke z. B. einen oder mehrere aromatische Ringe eröffnet sich zur Oberflächenmodifikation das gesamte Spektrum der Aromatenchemie. Der anorganische Anteil kann für solche Reaktionen ignoriert werden, da das Silikatgrundgerüst diesbezüglich chemisch inert ist. Abb. 1.02 zeigt eine Auswahl an möglichen Precursoren für die PMO-Synthese.

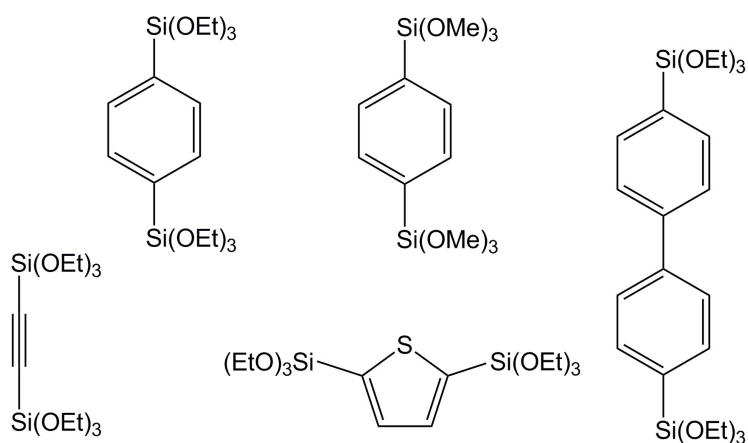


Abb. 1.02: Auswahl an möglichen PMO-Precursoren. 1,4-Bis(trimethoxysilyl)benzol, 1,4-Bis(trimethoxysilyl)benzol, 4,4'-Bis(trimethoxysilyl)biphenyl, 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethin und 2,5-Bis(trimethoxysilyl)thiophen.

Die in Abb. 1.02. gezeigten Precursoren enthalten die für die Synthese von PMOs nötige Gruppe als Gemeinsamkeit aller Moleküle: Die Alkoxysilyl-Gruppe. Diese Gruppe erlaubt den Einsatz der Precursoren zum Aufbau eines Silikatnetzwerkes über den Sol-Gel-Prozess.

Von Loy, Shea^[21] und anderen Gruppen^[22-23] in den 90er Jahren erforscht, bietet dieser Prozess die Möglichkeit des graduellen Aufbaus eines Feststoffes aus Molekülen.

1.2 Der Sol-Gel-Prozess

Der Name des Sol-Gel-Prozesses leitet sich vom Anfangs- und Endpunkt der Reaktion ab. Gestartet wird mit einer kolloidalen Suspension, genannt Sol (nach eng. *solution*), die im Laufe der Reaktion in ein dispersives Netzwerk, genannt Gel (nach Gelierung) übergeht. Dieses schwammartige System aus kondensierten Precursormolekülen wächst solange weiter, bis keine freien Precursoren mehr vorliegen und die gesamte Reaktionsmasse nur noch als Feststoff mit eingelagertem Lösungsmittel vorliegt. Durchgeführt werden kann der Sol-Gel-Prozess mit u. a. Metallalkoxiden, Abb. 1.03. zeigt die Reaktionen am Beispiel von Silizium.

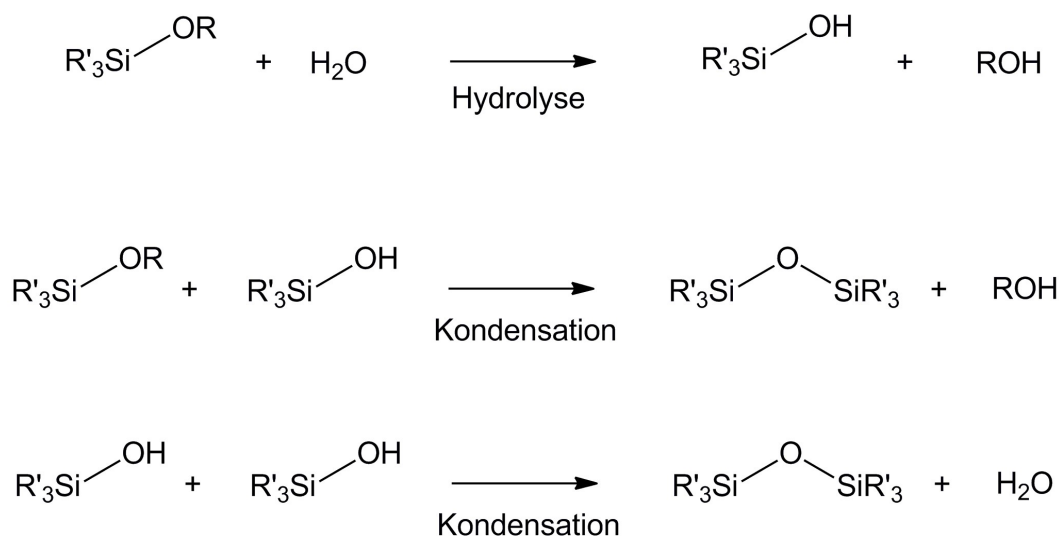


Abb. 1.03: Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel eines Alkoxysilans.

Der Aufbau des Gitters erfolgt in zwei aufeinander folgenden Reaktionen. Die Hydrolysereaktion verläuft meist säure- oder basenkatalysiert, führt durch Abspaltung des Restes R zur Bildung eines Alkohols und bildet die für weitere Schritte wichtige Silanolgruppe.

Die folgende Kondensationsreaktion kann zwischen einer neu gebildeten Silanol- und einer ursprünglichen Siloxylgruppe oder zwischen zwei neuen Silanolgruppen stattfinden. Liegt

genügend Wasser in der Reaktionslösung vor, laufen diese Reaktionen ab, bis keine Siloxylgruppen mehr vorhanden sind. An der Oberfläche des gebildeten Gitters bleiben aufgrund der Entfernung zum nächstmöglichen Reaktionspartner viele Silanolgruppen zurück, die für spätere Reaktionen genutzt werden können (siehe Pfropfung Seite 11).

Wie man an den Reaktionsgleichungen erkennen kann, ist zwar für den Start des Prozesses Wasser nötig, dieses wird allerdings ebenfalls bei der homomolekularen Reaktion zweier Silanolgruppen (wieder) frei. Wird ein Precursor nicht wasserfrei gelagert, kann es durch diesen katalytischen Prozess zur Kondensation kommen und das Material für spätere Reaktionen unbrauchbar werden. Da die meisten Sol-Gel-Prozesse allerdings säure- oder basenkatalysiert gestartet werden, ergibt sich aus der normalerweise trägen Hydrolyse eine gewisse Toleranz gegenüber Wasser. Speziell auf trockene Lagerung sollte aber dann geachtet werden, wenn aus der Synthese des Precursors eventuell noch Säure- oder Basenreste vorhanden sind.

1.2.1 Kokondensation

Der Sol-Gel-Prozess ist nicht auf den Aufbau von Netzwerken aus nur einer Molekülart beschränkt. Liegen in der Reaktionslösung mehrere verschiedene Stoffe vor, die die nötige Siloxylgruppe, oder im allgemeinen Fall eine Metalloxylgruppe, tragen, beteiligen diese sich an der Reaktion und werden entsprechend ihrer Stöchiometrie in das entstehende Netzwerk eingebaut. Dieser Prozess, Kokondensation genannt, kann genutzt werden, um in ein ansonsten reines Silizium- bzw. Metalloxidgitter Funktionalitäten mit sehr genau einstellbaren Beladungen einzubringen^[24].

Probleme können bei dieser Methode dann auftreten, wenn zwei oder mehrere der zu kokondensierenden Stoffe stark voneinander abweichende Hydrolysegeschwindigkeiten aufweisen. So kann es im Extremfall dazu kommen, dass eine Spezies bereits vollständig durchkondensiert ist und eine andere noch in ursprünglicher Form vorliegt. Ein ähnlicher Effekt kann sich auch dann ergeben, wenn eine der Spezies einen ungleich größeren sterischen Anspruch hat als die anderen, so dass es für diese Spezies günstiger ist, polyederförmige Strukturen zu bilden anstatt der erwarteten weitläufigen Netzwerke^[25].

1.2.2 Kondensation mit Strukturtemplaten

Die Kondensationsreaktion zu Kieselgelen nach oben genanntem Muster führt allerdings nur zu amorphen Feststoffen, da dieses System alleine keine Strukturbildung begünstigt. Die Synthese von mesoporösen Materialien erfordert deshalb einen Strukturbildner.

Als Templat (abgeleitet vom englischen *Template*, Schablone) können u. A. Alkyltrimethylammonium-halogenide oder Triblock-Copolymere verwendet werden. Relevante Unterschiede der Template betreffen ihre Ladung (anionisch, kationisch oder nicht ionisch). Abb. 1.04 zeigt jeweils einen Vertreter verschiedener Klassen.

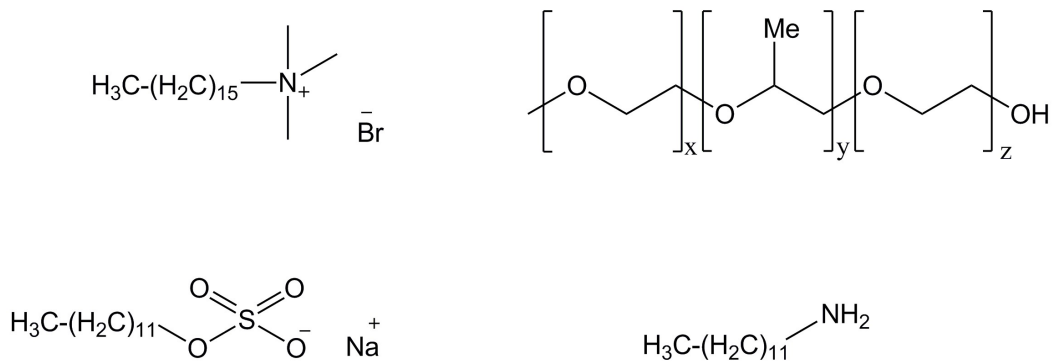


Abb. 1.04: Vier mögliche Template: Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) (kationisch) (oben links) Pluronic P-123 (nicht ionisch) (oben rechts), Natriumdodekansulfat (anionisch) (unten links) und Dodekanamin (nicht ionisch) (unten rechts).

Damit es überhaupt zu strukurgebenden Effekten kommen kann, muss das Templat in der wässrigen Reaktionslösung Micellen bilden. In diesen ordnen sich die hydrophoben Anteile des Templates so an, dass es nur zu minimaler Wechselwirkung mit der wässrigen Phase kommt und die Kontaktfläche zum Wasser z. B. durch die hydrophilen Ammoniumhalogenide gebildet wird. Bei höheren Templatkonzentrationen erweitern sich diese Micellen von der ursprünglich sphärischen Anordnung über stäbchenförmige bis hin zu lyotrop vorliegenden flüssigkristallinen 3D-Strukturen. Schwierig bis nicht möglich ist die Voraussage, ob sich unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen aller beteiligten Stoffe (Templat, Säure/Base, Wasser, Precursor) überhaupt ein Micellensystem bildet. Aufgrund der vielen Variablen und der hohen Anzahl an möglichen Kombinationen liegen in der Literatur kaum Phasendiagramme vor, die eine Berechnung zulassen würden. Zu einzelnen bekannten

Vertretern der mesoporösen Stoffklasse sind zwar zum Erfolg führende Mischungsverhältnisse veröffentlicht worden, bei der Synthese eines neuen Stoffes hilft allerdings nur zeitaufwendiges, systematisches Durchtesten.

Um die gebildeten Strukturen kann sich der Precursor während der Kondensationsreaktion anordnen und das Kondensat erhält so seine Struktur. Abb. 1.05. zeigt erst die Erweiterung des Micellensystems bei steigender Templatkonzentration, danach die strukturierte Bildung der kondensierten Silicaphase mit anschließender Templatentfernung. Das Ergebnis ist ein poröser Feststoff mit templatfreien Poren.

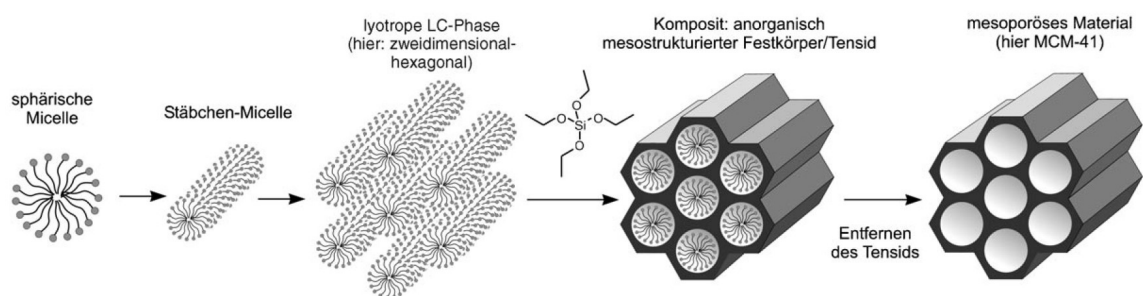


Abb. 1.05: Templatgesteuerte Synthese mesoporöser Materialien am Beispiel der Reaktion von TEOS zu MCM-41.^[26]

Je nach verwendetem Templat und Reaktionsbedingungen kann es zur Ausbildung verschiedener Micellenstrukturen kommen. Neben der oben gezeigten 2D-hexagonalen Struktur kann das Templat auch in 3D-hexagonaler oder kubischer $Pm\bar{3}n$ Form vorliegen (Abb. 1.06.). Alle drei Varianten führen zu mesoporösen Materialien, die von verschiedenen Gruppen untersucht wurden.^[27-29]

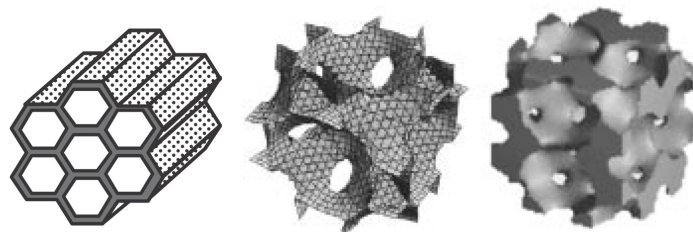


Abb. 1.06: Drei mögliche Anordnungen der Micellen im dreidimensionalen Raum. V.l.n.r.: 2D-Hexagonal, 3D-Hexagonal und Kubisch $Pm\bar{3}n$.^[30]

Vorraussetzung für die Anordnung der Precursoren um die Micellen ist, dass es zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen Templat und Precursor kommt. Stucky et al.^[31] beschreiben sechs Möglichkeiten dieser Wechselwirkung mit unterschiedlichen Ladungsverhältnissen. Je nachdem ob es sich um ein ionisches oder nicht ionisches Templat handelt, kommt es zu unterschiedlichen Ausbildungen, eventuell mit Vermittlerionen. Abb. 1.07. zeigt schematisch diese Wechselwirkungen.

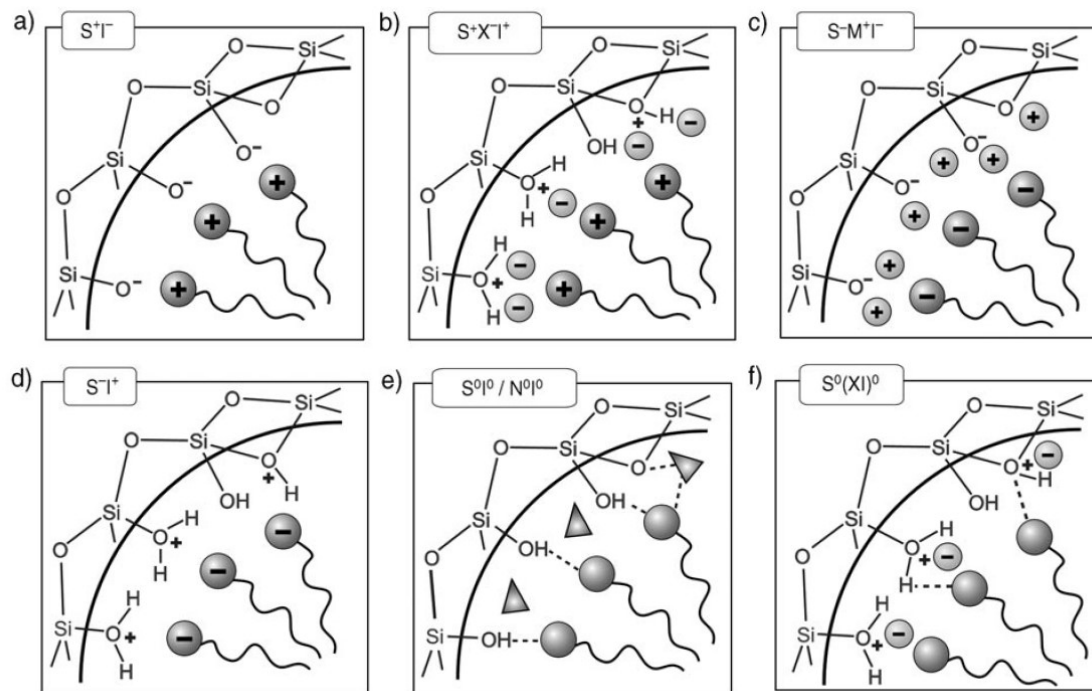


Abb. 1.07: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Templatmolekülen und dem kondensierten Precursor.^[26]

Fall a) in Abb. 1.07. zeigt die Wechselwirkung zwischen einem kationischen Templat (bezeichnet mit S von eng. *surfactant*) und der negativ geladenen anorganischen Spezies I (eng. *inorganic*). In Fall b) ist aufgrund der positiven Ladung an sowohl Templat als auch Precursor der Einsatz eines Vermittlerions mit negativer Ladung notwendig. Der Fall tritt in sauren Lösungen auf. Sehr ähnlich ist Fall c), welcher, in basischen Lösungen, mit negativ geladenen Precursoren und negativen Templaten arbeitet. Es ist ein positiv geladenes Vermittlerion nötig. Der Fall d) entspricht dem ladungsverkehrten Fall a). Die Fälle e) und f) arbeiten dagegen mit nicht-ionischen Tensiden und bilden Wechselwirkungen über

Wasserstoffbrückenbindungen aus. Während in Fall e) keine Ladungen beteiligt sind, liegt der Precursor in Fall f) in Form von Ionenpaaren vor.

Das Templat wird nach der Synthese rein anorganischer Stoffen meist durch Kalzinieren entfernt. Dazu wird die Probe auf ca. 600 - 800°C im Sauerstoffstrom erhitzt. Unter diesen Bedingungen verbrennt das Templat vollständig und Reste von Lösungsmitteln, Säuren/Basen und weiteren in der Synthese verwendeten Stoffen entweichen ebenfalls. Zurück bleibt das rein anorganische Gerüst.

Diese Methode ist für PMOs nicht anwendbar, da die organischen Brückenmoleküle zwar eine hohe thermische Stabilität aufweisen, unter den gegebenen Bedingungen allerdings ebenfalls oxidieren würden. Thermogravimetrische Untersuchungen am phenylenverbückten PMO belegen, dass das Grundgerüst ab 500°C verbrennt. Beim Kalzinierungsvorgang bei dieser Temperatur kann nicht davon ausgegangen werden, dass nur noch nicht relevante Mengen an Templat in den Poren zurückbleiben.

Alternativ zum Kalzinieren wird bei Organokieselgelen die Extraktion mit einem Lösungsmittel eingesetzt. Üblicherweise wird hierfür Ethanol verwendet, das mit kleinen Mengen Salzsäure versetzt wurde. Die Extraktion ist nach 24 h abgeschlossen, Restmengen an Templat lassen sich elementaranalytisch noch nachweisen, befinden sich aber im Bereich von wenigen Prozent. Diese Menge an verbliebenem Templat stört weitere Reaktionen nicht und wird bei jedem weiteren verarbeitendem Schritt mit Einsatz von Lösungsmitteln aus den Poren gewaschen und damit reduziert.

1.3 Modifikation

1.3.1 Organische Modifikation

Zur postsynthetischen Modifikation bieten PMOs zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten.

Die erste Art Modifikation nutzt die im PMO vorhandenen organischen Anteile um mittels organischer Synthesechemie weitere Gruppen und Funktionalitäten in den PMO einzubringen. Beispiele hierfür sind die Addition an die Doppelbindung in einem ethylenylverbrückten PMO oder die Ausnutzung der weitreichenden Möglichkeiten der Aromatenchemie bei einem phenylenverbückten PMO (Abb. 1.08.). Modifikationen über die organischen Anteile der PMOs werden im Folgenden mit der Notation "PMO-R" für eine zusätzlich vorhandene Gruppe R gekennzeichnet.

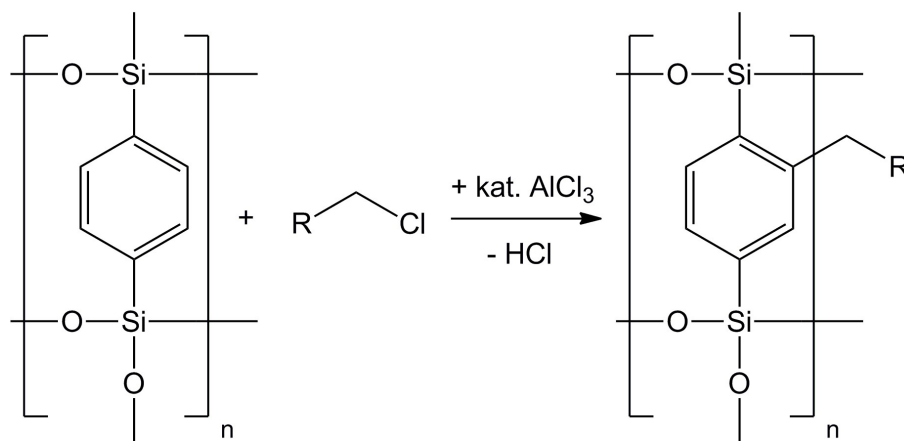


Abb. 1.08: Organische Modifikation eines phenylenverbrückten PMOs am Beispiel der Friedel-Crafts-Alkylierung.

1.3.2 Modifikation durch Pfropfung (eng. grafting)

Die zweite Möglichkeit nutzt die in der Synthese des PMOs nicht vollständig kondensierten Silanolgruppen als Ankerpunkt aus. Aufgrund sterischer Effekte bleibt auf der Oberfläche eines PMOs nach der Synthese immer eine gewisse Anzahl an Si-OH-Gruppen zurück, welche zwar reaktionsbereit sind, in deren Nähe sich aber keine Reaktionspartner befinden. Diese Gruppen können mit in den PMO eingebrachten Trialkoxysilanen reagieren, um eine sich am Reagenz befindliche Restgruppe auf der Oberfläche kovalent zu verankern. Dieser Prozess wird Pfropfen (eng. *grafting*) genannt. Da der relevante Anteil für grafting-Reaktionen die sowohl in Kieselgelen als auch PMOs vorhandenen Silanolgruppen und die Unterschiede beider Stoffklassen innerhalb der Porenwände zu finden sind, zeigt Abb. 1.09 eine Beispielreaktion der grafting-Methode zum Einbringen einer R-Gruppe auf ein Silikat. Modifikationen über die anorganischen Anteile der PMOs werden im Folgenden mit der Notation "PMO-Si-R" für eine aufgegraftete Gruppe R gekennzeichnet.

In Abb. 1.09 sind die einfache und die doppelte Anbindung der aufgepfropften Gruppe gezeigt, die je nach Verfügbarkeit der Silanolgruppen auf der Oberfläche des Silikats oder PMOs realisiert werden können. Die theoretische dreifache Anbindung ist zwar möglich, tritt aber nur selten auf und ist praktisch nicht relevant. Hierfür müssten drei Silanolgruppen im passenden Abstand zueinander vorhanden sein ohne untereinander zu reagieren.

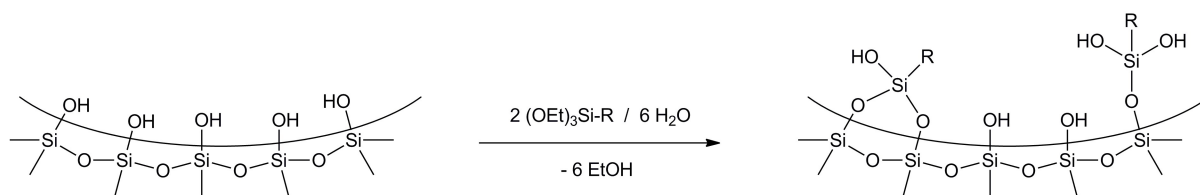


Abb. 1.09: Beispielreaktion für Grafting zum Aufbringen einer R-Gruppe auf die Oberfläche eines Silikats.

1.3.3 Modifikation durch Einbau funktioneller Materialien in die Gitterstruktur

Eine dritte Methode zur Darstellung von derivatisierten PMOs ist der Einbau von am Sol-Gel-Prozess nicht beteiligten Stoffen in die Porenwände. Der einzubauende Stoff muss für diese Methode bereits zusammen mit dem Precursor während der Kondensation in der Reaktionssuspension vorliegen. Dabei ist darauf zu achten, dass eine genügend homogene Verteilung vorliegt und der Zusatzstoff nicht etwa nur am Boden des Reaktionsgefäßes zu finden ist. Zusätzlich muss Agglomeration verhindert werden, da ansonsten die Agglomeratgröße über der Porenwanddicke liegen kann, was den Aufbau des PMOs beeinflussen kann oder zumindest zu einer sehr ungleichen Verteilung führt.

Hydrophobe Zusätze lassen sich über diese Methode nicht in PMOs einbauen, da sich diese bei Zugabe des Templats im Inneren der Micellen anreichern würden und zusammen mit dem Strukturgeber bei der Extraktion aus dem PMO wieder entfernt würden.

Verwendet werden kann diese Strategie zum Einbau eines weiteren Stoffes in die Struktur eines PMOs, um diesem magnetische Eigenschaften zu verleihen. Hiefür eignen sich superparamagnetische Magnemite-Nanopartikel, deren Synthese z. B. von Salih *et al.*^[32] veröffentlicht wurde. Diese Partikel sind, Agglomeration ausgeschlossen, klein genug um, ohne den Aufbau des PMOs zu stören, in die Porenwände eingebaut werden zu können.

Bei den oben beschriebenen Grafting-Reaktionen liefern die magnetischen Eigenschaften eines entsprechend synthetisierten PMOs einen neuen Vektor zur Aufreinigung. Da die verwendeten Grafting-Reagenzien nicht magnetisch sind, nach der Reaktion aber unter Umständen durch Kondensation untereinander ebenfalls als unlöslicher Feststoff vorliegen, kann hier das Rohprodukt in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Ethanol, Toluol) suspendiert und im starken Magnetfeld gelagert werden. Wird der Magnet seitlich am Kolben angebracht, sammelt sich das nicht magnetische Material am Boden des Kolbens und kann zusammen mit der abdekantierten Flüssigkeit ausgespült werden, während das magnetische Produkt im Kolben verbleibt.

Zu beachten ist, dass mit dieser Methode immer ein Ausbeuteverlust einhergeht, da selbst bei starken Magneten nicht alle magnetischen Partikel beim Abdekantieren im Kolben verbleiben. Auch ist diese Methode sehr zeitaufwendig, da die Menge der im Magnetfeld gehaltenen Partikel direkt von der Standzeit abhängt. Üblicherweise beträgt diese 24 oder 72 h. Die magnetisch modifizierten PMOs und die nanoskopischen Maghemitpartikel waren u. a. von Interesse für das Forschungskolleg MAGNENZ mit dem der Autor kooperiert hat.

1.4 Forschungskolleg MAGNENZ

Das Forschungskolleg MAGNENZ^[33] (Magnetische Enzyme) war ein Verbund der Fachhochschule Trier mit der Technischen Universität Kaiserslautern. Ziel der Kooperation war es, Anwendungen für superparamagnetische Nanopartikel im Bereich der chemischen Industrie und Lebensmitteltechnik zu finden und auszuarbeiten. Im Kolleg arbeiteten Forscher verschiedener Fachrichtungen zusammen, um das Wissen aus (Bio)Verfahrenstechnik, Lebensmitteltechnik, Angewandter Informatik, Biophysik, Thermodynamik, und Anorganischer Chemie zu verbinden und für altbekannte Probleme innovative Lösungen zu finden.

Forschungsschwerpunkte waren optimierte Enzymherstellung, Synthese und Analyse von magnetischen Nanopartikeln, lebensmitteltaugliche Kombinationen von Partikeln und Enzymen, verfahrenstechnische Anwendung und magnetische Abtrennung der magnetischen Enzyme in neuartigen magnetischen Mikroreaktoren und die Untersuchung der Reaktionskinetiken in solchen Reaktoren. Als Fernziel galt die kontinuierliche Prozessführung einer Reaktion, bei der mittels magnetischer Separation eine sich verbrauchende Komponente aus dem Reaktor abgetrennt wird, parallel dazu aufgearbeitet und regeneriert in die ursprüngliche Reaktion rückgeführt wird. Hierbei waren Probleme im Bereich Abtrenneffektivität zu überwinden, so dass die Trennung bei Magnetfeldstärken von Permanent- oder Elektromagneten realisierbar ist und nicht auf supraleitende, und damit sehr kostenaufwendige, Magnete zurückgegriffen werden muss.

Die vorliegende Arbeit behandelt als Beitrag zum MAGNENZ Forschungskolleg die Modifikation von Maghemitnanopartikeln mit verschiedenen Beschichtungen und die Darstellung eines magnetisch separierbaren PMOs mit reversibel enzymadsorbierenden funktionellen Gruppen.

1.5 Katalyse

Die Katalyse ist eine wichtige Methode, um chemische Reaktionen zu steuern. Durch Einsatz eines Katalysators lassen sich Produkte mit höheren Ausbeuten oder besseren Selektivitäten bilden, Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen starten oder gar erst ermöglichen. Ein Katalysator eröffnet auf der Potentialhyperfläche eines Mehrstoffgemisches neue Wege und ermöglicht so Reaktionen, die ansonsten, wenn überhaupt, nur mit erhöhtem Energieaufwand ablaufen würden. Er nimmt dabei an der Reaktion teil, wird aber in einem späteren Schritt wieder in seiner ursprünglichen Form frei und steht so für den nächsten Zyklus erneut zur Verfügung. Theoretisch verbraucht sich ein Katalysator nicht, in der Praxis kann sich die Katalysatormenge allerdings durch irreversible Desaktivierung, durch Seitenreaktionen mit einem Katalysatorgift oder durch Austragen aus dem Reaktionsgemisch im Laufe der Zeit vermindern.

Die Anwendungsgebiete der Katalyse sind vielfältig. Offensichtlich ist die Synthese von Chemikalien, bei denen der Einsatz eines Katalysators durch Reduzierung der benötigten Energie, Steigerung der Ausbeute oder Verminderung von Reinigungsschritten kostensenkend und gewinnsteigernd wirken kann. Historische Verfahren, die ihre Relevanz aus dem Einsatz eines Katalysators ziehen, sind das Haber-Bosch-Verfahren zur Synthese von Ammoniak mittels Eisenkatalyse^[34] und das Fischer-Tropsch-Verfahren, welches unter Einsatz eines Cobalt-Eisen-Katalysators aus Kohle über Kohlenmonoxid u. a. Benzin und Kerosin darstellen kann.^[35] Die Auswirkungen für die chemische Industrie können gravierend sein, die Gewinnsteigerung durch den Einsatz eines Katalysators kann die durch den Katalysator entstandenen Kosten um bis zu 40000% übersteigen.^[36] Ein weiteres großes Anwendungsgebiet für Katalysatoren ist die Reduzierung von umweltschädlichen Substanzen in Abgasen. Neben industriellen Anwendungen zur Reinigung von Abgasen ist der wohl bekannteste Vertreter der erstmals 1965^[37] genutzte Fahrzeugkatalysator. Durch dessen Einsatz in Kraftfahrzeugen wird die Abgabemenge an Kohlenmonoxid, Stickoxid und unverbrauchtem Kraftstoff stark reduziert. Der Katalysator beschleunigt dabei die normalerweise viel zu langsam ablaufenden Reaktionen der drei unerwünschten Stoffe zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff.

In jüngeren Jahren ist die Erforschung besserer Katalysatoren zur ressourcenschonenden Darstellung in vielen Bereichen der chemischen Synthese immer weiter in den Vordergrund gerückt. Sehr deutlich wird dies an der Vergabe des Nobelpreises für Chemie in den Jahren 2001 an Knowles^[38] und Noyori^[39] "for their work on chirally catalysed hydrogenation

reactions"^[40] und Sharpless^[41] "for his work on chirally catalysed oxidation reactions"^[40], 2006 Chauvin^[42], Grubbs^[43], und Schrock^[44] "for the development of the metathesis method in organic synthesis"^[40], 2007 an Ertl^[45] "for his studies of chemical processes on solid surfaces"^[40] und 2010 an Heck, Negishi^[46] und Suzuki^[47] "for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis".^[40]

Prinzipiell sind zwei Arten der Katalyse zu unterscheiden: Homogenkatalyse und Heterogenkatalyse.

Bei der homogenen Katalyse liegt der Katalysator in der gleichen Phase vor wie die umzusetzenden Reaktanden. Die häufigste Anwendung dieser Art nutzt einen gelösten Katalysator in flüssigen Reaktanden oder in einer Lösung, die ebenfalls die Reaktanden in Lösung enthält. Vorteile dieser Prozessführung sind die hohe Selektivität und die Tatsache, dass homogene Katalysatorsystem relativ leicht zu analysieren und zu optimieren ist. Dies wird aufgewogen durch den hohen Aufwand der betrieben werden muss, um den Katalysator zurück zu gewinnen. Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich die Homogenkatalyse für Reaktionen im Batch-Verfahren, deren Ziel eine hohe Reinheit des Produktes ist. Typische Anwendungen sind die Synthese von Feinchemikalien. Abb. 1.10 zeigt eine Auswahl an Katalysatoren, die in der homogenen Katalyse Anwendung finden.

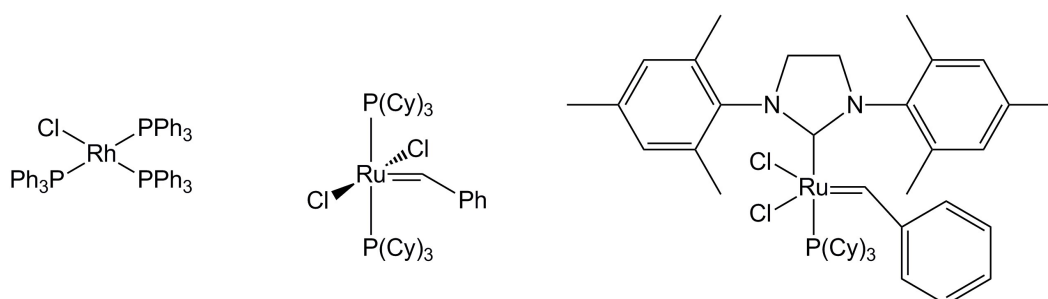


Abb. 1.10: Auswahl an Homogenkatalysatoren: Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) (Wilkinson Katalysator) (links), Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlororuthenium (Grubbs I) (mitte) und Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)ruthenium (Grubbs II) (rechts).

Demgegenüber steht die heterogene Katalyse. Hier liegt der Katalysator in einer anderen Phase wie die Reaktanden vor. Meist wird ein fester Katalysator in einem ansonsten aus Flüssigkeiten oder gelösten Stoffen bestehenden Reaktionsgemisch oder umströmt von Gasen verwendet. Die Abtrennung erfordert hier deutlich weniger Aufwand und lässt sich häufig auch kontinuierlich betreiben, wenn der Katalysator regeneriert werden muss. Nachteile sind die schlechte Optimierbarkeit aufgrund der schlechteren Möglichkeiten, den Reaktionsmechanismus zu erforschen. Das Resultat sind, im Gegensatz zur Homogenkatalyse, schlechtere Ausbeuten und Selektivitäten. Die Hauptanwendungsgebiete sind großindustrielle Synthese und Erdölsplattung^[48], beides Reaktionen bei denen großer Umsatz einen höheren Stellenwert als Reinheit des Produktes hat. Beispiele für die heterogene Katalyse bieten die bereits erwähnten Eisen-Katalysatoren der Haber-Bosch-Synthese und die Cobalt-Eisen-Katalysatoren des Fischer-Tropsch-Verfahrens.

Eine Hybridform aus homogener und heterogener Katalyse bilden heterogenisierte Homogenkatalysatoren. Hierbei wird eine katalytisch aktive Substanz, die ansonsten gelöst verwendet wird, derart modifiziert, dass sie kovalent auf der Oberfläche eines unlöslichen und sich nicht an der Reaktion beteiligenden Mediums gebunden werden kann. Somit bleibt der Reaktionsmechanismus der Katalyse erhalten, erhält also immer noch die Vorteile der Homogenkatalyse. Da das Trägermaterial unlöslich ist, kann es mit dem Katalysator leicht abgetrennt werden. Nachteil dieser Methode ist, dass die katalytische Aktivität abhängig von der Oberfläche des Trägermaterials wird, da nur dort der Katalysator zu finden ist. Deshalb eignen sich hier besonders poröse Materialien mit hoher Oberfläche. Dadurch kann es allerdings zu Problemen im Bereich Porendiffusion kommen, wenn die eingesetzten Reaktanden den Katalysator nicht schnell genug erreichen können. Weitere potentielle Nachteile entstehen, wenn die Fixierung des Katalysators im Laufe der Reaktion gebrochen wird und der nun homogen vorliegende Stoff zusammen mit dem Lösungsmittel abgetrennt und somit aus dem System entfernt wird.

Eine Voraussetzung für die Heterogenisierung von Katalysatoren ist ein chemisch inerte Trägerstoff mit hoher Oberfläche. Für die Versuche im Bereich der Katalyse wurden in dieser Arbeit bekannte Reaktionen gewählt, um die Einsetzbarkeit von PMOs als Trägermaterialien für katalytisch aktive Systeme zu testen.

1.6 Messmethoden

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten analytischen Methoden erläutert. Die Beschreibungen werden sich auf die hier relevanten Anwendungen beschränken, auch wenn für die meisten Methoden viele weitere Varianten existieren, die für unterschiedliche Problemstellungen Lösungsansätze bieten. Bei weitergehendem Interesse sei der Leser auf entsprechende Fachliteratur und Lehrbücher^[49-58] verwiesen.

1.6.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspinresonanzspektroskopie (eng. nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) ist eine spektroskopische Methode zur Ermittlung der unmittelbaren elektronischen Umgebung von Atomen in Molekülen. Sie lässt darüber hinaus Rückschlüsse auf den Aufbau des Moleküls zu.

Grundlage der NMR-Spektroskopie ist die Absorption und anschließende Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Atomkerne. Elektromagnetische Strahlung interagiert mit dem Kernspin S (Eigendrehimpuls) der Atomkerne. Jeder Kern mit einem Spin S liegt in $2S + 1$ möglichen quantenmechanischen Zuständen vor, die unter Normalbedingungen entartet, also untereinander energiegleich, sind. Legt man aber ein äußeres Magnetfeld an, wird diese Entartung aufgehoben und diese Zustände spalten in energetisch unterschiedliche Niveaus auf (Zeeman-Effekt^[59]), deren Energiedifferenz von der Stärke des Feldes abhängig ist (Abb. 1.11). Weiterhin ist die Aufspaltung der Niveaus vom gyromagnetischen Verhältnis γ abhängig, welches eine konstante Größe für jedes Isotop ist, zwischen verschiedenen Isotopen aber bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen zu starken Intensitätsunterschieden der resultierenden Signale führen kann. Dem kann durch Aufaddieren einer Vielzahl an Messungen entgegengewirkt werden, so dass sich trotz initial schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis pro einzelner Messung ein auswertbares Spektrum ergibt. Daraus folgen isotonenabhängige Messzeiten, die unter üblicherweise vermessenen Kernen von wenigen Minuten (z. B. ^1H) mehrere Stunden (z. B. ^{29}Si) variieren.

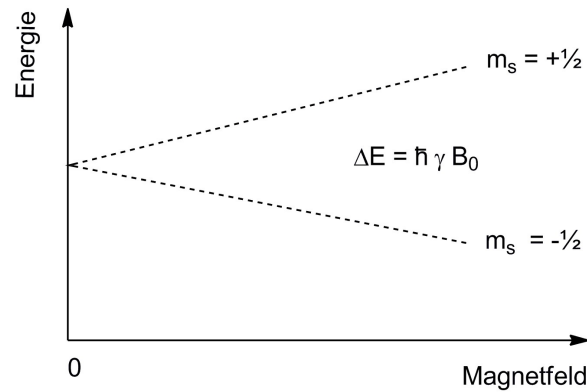


Abb. 1.11: Aufspaltung des Energieniveaus eines Kernspins mit $S = \frac{1}{2}$ durch den Zeeman-Effekt in zwei Energieniveaus mit den magnetischen Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$.

Daraus ergibt sich auch, dass durch NMR-Spektroskopie nur solche Kerne analysiert werden können, die einen Kernspin ungleich Null besitzen, da bei Kernen mit $S = 0$ nur ein quantenmechanisches Niveau vorhanden ist und es zu keiner Aufspaltung kommen kann. Üblicherweise werden die häufig vorkommenden Isotope ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si und ^{31}P untersucht, prinzipiell sind aber alle Isotope mit einem Kernspin ungleich Null NMR-spektroskopisch zugänglich.

Da die Aufspaltung der Energieniveaus des Kernspins stark abhängig vom äußeren Magnetfeld ist, ist es für die NMR-Spektroskopie wichtig, dass die gesamte Probe in einem homogenen Teil des Feldes gehalten wird, da ansonsten für gleiche Kerne unterschiedliche Frequenzen gemessen werden. Ebenfalls Auswirkung auf die Signalstärke und damit das Signal-Rausch-Verhältnis hat die natürliche Häufigkeit der zu vermessenden Isotope. Während bei Wasserstoff das häufig analysierte Isotop ^1H 99.985%^[60] aller Wasserstoffatome ausmacht, stellt das vermessbare Isotop des Kohlenstoffs ^{13}C nur 1.10%^[61] aller Kohlenstoffatome dar. Daraus ergeben sich für selten vorkommende Isotope längere Messzeiten, um auswertbare Spektren zu erhalten.

Wird der Kern elektromagnetischer Strahlung mit einer Energie entsprechend der Differenz der Niveaus ausgesetzt, wird diese absorbiert und der Spin auf ein höheres Niveau angeregt. Nach Verstreichen einer für eine spektroskopische Methode vergleichsweise langen Zeit von je nach Kern $10^{-2} - 10^1$ s wird die absorbierte Energie nach Relaxation des Spins in das energieärmere Niveau als elektromagnetische Strahlung wieder abgegeben und kann detektiert werden.

Die benötigte Energie zur Anregung lässt sich aus der Stärke des Magnetfeldes B_0 , dem gyromagnetischen Verhältnis γ und dem reduzierten planckschen Wirkungsquantum \hbar berechnen (Gleichung 1.01).

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$

1.01

Damit ist die benötigte Energie für ein gegebenes Magnetfeld, z. B. das eines in einem NMR-Spektrometer installierten supraleitenden Elektromagneten, nur noch von dem zu vermessenden Kern abhängig. Durch Veränderung der eingestrahnten und gemessenen Energie lassen sich so spezifische Kerne anregen. Für Protonen liegen die benötigten Energien bei üblichen Magnetfeldstärken zwischen 200 und 1000 MHz und es hat sich für die NMR-Spektroskopie als Standard eingestellt, diese Frequenz anstelle der Magnetfeldstärke in Tesla zu nennen.

Bisher besagt die Theorie allerdings für alle Isotope untereinander die gleiche benötigte Anregungsenergie vorher und die NMR-Spektroskopie wäre sehr eingeschränkt, wenn das einzig mögliche Ergebnis dieser Messmethode die Bestätigung der An- oder Abwesenheit eines Isotops wäre.

Der Unterschied verschiedener Kerne stellt sich durch die verschiedene chemische und damit elektronische Umgebung ein. Jeder Atomkern ist durch die ihn umgebenden Elektronen, abhängig von ihrer magnetischen Suszeptibilität, von dem von außen angelegten Magnetfeld abgeschirmt. Ändert sich die Konfiguration der Elektronen, z. B. durch Eingehen von Bindungen oder durch Vorhandensein elektronenziehender oder -schiebender Gruppen in unmittelbarer Umgebung, ändert sich auch das effektive magnetische Feld am Kern. Dadurch ändert sich die Aufspaltung der Kernspinniveaus, was wiederum eine Veränderung in der absorbierten Energie bewirkt. Diese Veränderung der benötigten Energie entspricht der chemischen Verschiebung (eng. *chemical shift*) die in ppm gemessen gegenüber einem Referenzsignal einer bekannten Verbindung angegeben wird. Als Referenzsubstanzen werden üblicherweise die verwendeten Lösungsmittel genutzt, deren Signale literaturbekannt sind.^[62]

Weitere Informationen ergeben sich aus den im Spektrum sichtbaren Kopplungen und Multiplizitäten. Diese treten auf, wenn Kernspins chemisch verschiedener Atome in einem Molekül miteinander wechselwirken und es dadurch zu einem Energieunterschied kommt, je nachdem ob gleichartige oder entgegengesetzte Spins wechselwirken. Da die Spins im

angelegten gerichteten Magnetfeld B_0 entsprechend der Boltzmann-Verteilung (Gleichung 1.02)

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\left(\frac{-\gamma \hbar B_0}{2 \pi k T} \right)}$$

1.02

(N_0 : Zahl der Kerne im Grundzustand, N_1 : Zahl der Kerne im angeregten Zustand, k : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur) vorliegen, kommt es bei einer Wechselwirkung zwischen zwei Spinsystemen mit Kernspin = $\frac{1}{2}$, z. B. Protonen, zur Aufspaltung in zwei energetisch unterschiedliche Energieniveaus was zu einer Verdopplung des Signals führt. Hier spricht man von einem Dublett^[63]. Mehrere chemisch äquivalente Kerne die mit einem Kern wechselwirken, führen jeweils zur Aufspaltung entsprechend ihres Kernspins, das resultierende Signal ist eine Addition der jeweiligen Einzelaufspaltungen. Bei zwei gleichartigen Kernen ergibt sich aus der Überlagerung zweier Dubletts ein Triplett mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:1, da die beiden mittleren Signale überlagern. Alle Überlagerungen dieser Art ergeben Intensitätsverhältnisse entsprechend des Pascalschen Dreiecks. Die Energieunterschiede in der Aufspaltung der an einer Kopplung beteiligten Signale sind gleich, wodurch sich durch Ausrechnen der Kopplungskonstanten J Kopplungen und damit Nachbarschaften im Molekül nachweisen lassen.

Ebenfalls aussagekräftig in vielen NMR-Spektren sind die Integrale der Signale. Diese korrelieren mit der das entsprechende Signal verursachenden relativen Anzahl an Atomen. Werden die Integrale der Signale eines Spektrums untereinander ins Verhältnis gesetzt, lassen sich so sehr einfach weitere Informationen über die Struktur erschließen.

In der Anwendung bedeutet dies, dass durch die Verschiebung der gemessenen Signale Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der verursachenden Atome möglich sind. Es lassen sich Bindungsverhältnisse und das Vorhandensein von funktionellen Gruppen erschließen. Kopplungen und Multiplizitäten stellen weitere Informationen über in Nachbarschaft vorhandene Kernspins, sowie deren Betrag und Anzahl bereit. Integrale liefern die Anzahl der signalverursachenden gemessenen Isotope. NMR-Spektren lassen sich über die Summe dieser Informationen direkt auswerten oder können mit in Datenbanken hinterlegten literaturbekannten Spektren verglichen werden.

Im Beispielspektrum von Ethanol (Abb. 1.12) erkennt man die unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale der Protonen in Abhängigkeit ihrer Position und Entfernung von der elektronenziehenden Hydroxygruppe. Die Signale der Methylen- und des Hydroxywasserstoffatoms sind weiter tieffeldverschoben als das Signal der Methylgruppe. Ebenfalls sichtbar ist die Aufspaltung der Signale der Methylen- und der Methylgruppe in ein Quartett und ein Triplet, was mit dem Protonenkernspin $\frac{1}{2}$ und der Anzahl der jeweils koppelnden Protonen korreliert. Die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Signalen des Quartetts (0.078 ppm, 6.99 Hz, ablesbar in der Tabelle der Signalmaxima des Spektrums) sind gleich denen der Signale des Triplets und weisen somit die Kopplung zwischen diesen Gruppen nach. Das nicht koppelnde Hydroxyproton erscheint als Singulett. Nicht sichtbar im Bild sind die Integrale der Signale, diese entsprechen bei Ethanol einem Verhältnis von 2 (Quartett) : 1 (Singulett) : 3 (Triplet). Dadurch ergibt sich die Zuordnung, dass das Quartett von den Methylenprotonen, das Singulett vom Hydroxyproton und das Triplet von den Methylprotonen verursacht werden.

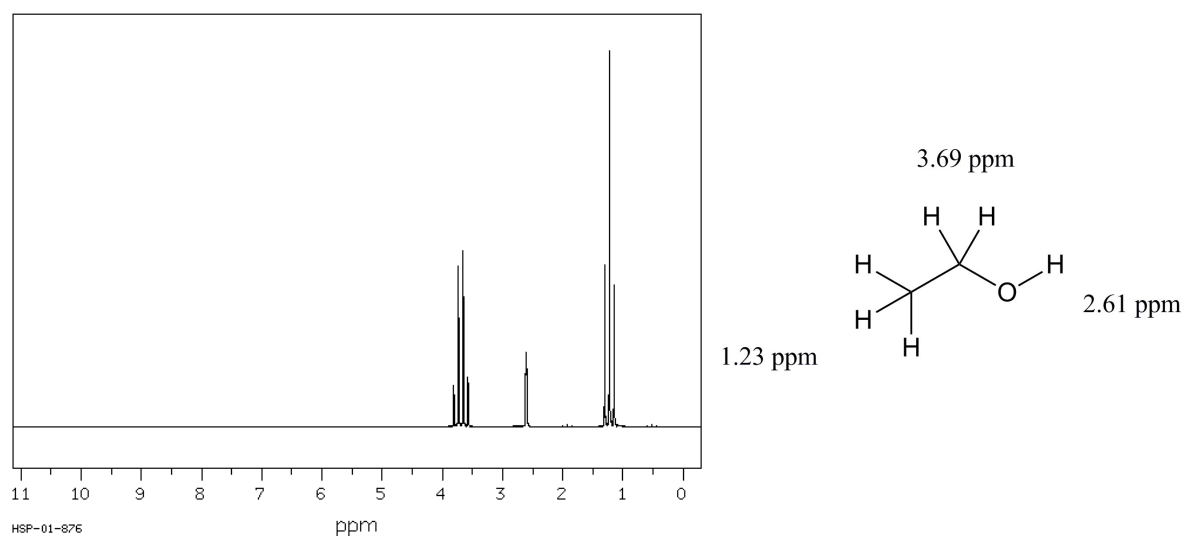


Abb. 1.12: ^1H -NMR-Spektrum von Ethanol gemessen bei 89.56 MHz^[64] (links) und Struktur von Ethanol mit an Protonengruppen angemarkten chemischen Verschiebungen (rechts).

Die hier am einfachen Beispiel von Ethanol dargelegten Zuordnungsmethoden gelten in komplexeren Fällen ebenfalls für andere Verbindungen, genauso wie für andere vermessbare Kerne, und ermöglichen strukturelle Rückschlüsse auf ganze Moleküle oder Untereinheiten.

1.6.2 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie nutzt die gleichen grundlegenden Prinzipien wie die NMR-Spektroskopie, ohne dass die zu vermessende Probe gelöst vorliegen muss. Dies erlaubt die Vermessung von unlöslichen Stoffen wie z. B. von (Organo-)Kieselgelen oder Silikaten.

Nachteil dieser Methode ist, dass durch die stark reduzierte Brown'sche Molekularbewegung im Festkörper gegenüber gelösten Stoffen starke Linienverbreiterungseffekte auftreten, hervorgerufen von anisotropen dipolaren Wechselwirkungen. Andrew et al.^[65] publizierten 1958 die Theorie zur Reduzierung dieser Wechselwirkungen durch schnelle Rotation der Probe in einem Winkel von 54.74° gegenüber den Feldlinien des angelegten Magnetfeldes. Diese Methode, später Magic-Angle-Spinning (MAS) genannt, führt dazu, dass zumindest für Isotope mit Kernspin = $\frac{1}{2}$ eine zeitliche Mittelung ähnlich der in Lösung eintritt und die Signale deutlich schärfer im Spektrum erscheinen. Voraussetzung für diese Methode ist die schnelle Rotation der Probe um den magischen Winkel im Bereich von 5 - 100 kHz, was besondere Anforderungen an den Aufbau des Spektrometers stellt. Die Probe wird üblicherweise in einem zylindrischen Probenkörper luftpolstergelagert mit Druckluft zur Rotation gebracht. Die schnelle Rotation der Probe führt zum Erscheinen von Rotationsseitenbanden bei ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz. Diese lassen sich im Spektrum leicht identifizieren, führen aber in manchen Fällen zu Überlagerungen mit erwarteten Signalen, so dass dann das Spektrum erneut bei einer abweichenden Rotationsfrequenz gemessen werden sollte.

1.6.3 Infrarot Spektroskopie

Die Infrarot (IR) Spektroskopie ist eine optische Analysemethode zur Bestimmung von funktionellen Gruppen in Molekülen.

Für die Aufnahme der Spektren wird Strahlung im Bereich $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 - 25 \mu\text{m}$) genutzt. In diesem Bereich kann die eingesetzte Strahlung aufgrund ihrer Energie mit den Schwingungsniveaus von Molekülen und Bindungen wechselwirken und diese anregen. Die so absorbierte Energie erscheint im IR-Spektrum als Signal bei einer bestimmten Frequenz bzw. Wellenzahl (cm^{-1}) und lässt sich so einer Bindung oder einer funktionellen Gruppe zuordnen.

Grundsätzlich werden sechs verschiedene Schwingungsarten unterschieden und können an einem dreiatomigen Molekül, z. B. Wasser vereinfacht dargestellt werden. (Abb. 1.13)

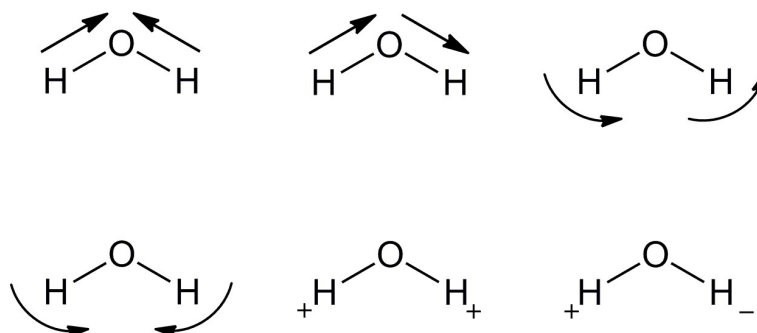


Abb. 1.13: Die sechs verschiedenen Schwingungen am Beispiel von Wasser. + und - symbolisieren Schwingungen aus der Ebene heraus bzw. hinein.

Die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung der zwei O-H-Bindungen bei der die H-Atome entweder gleichphasig (symmetrisch) oder zeitlich gegeneinander verschoben (asymmetrisch) entlang der Bindungsachse oszillieren, die Schaukelschwingung bei der die H-Atome unter Beibehaltung ihres Abstandes in der Ebene der Bindungen um das O-Atom rotieren, die Scher-/Deformationsschwingung, bei der beide H-Atome in der Bindungsebene verbleiben und der Winkel zwischen beiden am O-Atom oszilliert, und die Wipp- und die Drehschwingung, bei der beide H-Atome aus der ursprünglichen Bindungsebene gleichphasig (Wippschwingung) oder zeitlich versetzt (Drehschwingung) ausschlagen. Die Schaukel-, Wipp- und Drehschwingungen führen am dreiatomigen Beispielmolekül zu Rotationen um jeweils eine von drei an den Raumrichtungen orientierten Achsen durch das O-Atom. Betrachtet man allerdings eine dreiatomige funktionelle Gruppe als Teil eines größeren Moleküls, ergeben sich über diese Schwingungen Torsionen, deren Anregung ebenfalls relevante Signale im IR-Spektrum hervorrufen können.

Der Bereich zwischen $400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ist in der IR-Spektroskopie als Fingerprintbereich bekannt, da in diesem Bereich meist keine den funktionellen Gruppen zuordnenbare Signale erscheinen, aber durch Vergleiche mit bereits literaturbekannten Spektren Stoffe eindeutig identifiziert werden können. Der Bereich $1500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ bietet mehr Signale zur Strukturaufklärung. Hier erscheinen die Absorptionsbanden von wichtigen Stoffgruppen, z. B. C=O-Doppelbindung (1700 cm^{-1}), C=C-Doppelbindung (1650 cm^{-1}) und C≡N-Dreifachbindung ($2200-2260 \text{ cm}^{-1}$). Aus dem Vorhandensein oder der Abwesenheit der

entsprechenden Banden lassen sich einfache Rückschlüsse auf den Aufbau des untersuchten Moleküls durchführen. Zusammen mit der schnellen Messzeit von unter einer Minute bietet die IR-Spektroskopie eine einfache Methode zur Bestimmung des Erfolgs einer Synthese.

Die übliche Methode zur Messung von IR-Spektren ist die Transmissionsspektroskopie, bei der die zu untersuchende Probe mit Infrarotlicht durchstrahlt wird und der transmittierte Anteil detektiert wird. Die hier verwendete Messmethode ist die abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection, ATR), die die Wechselwirkung einer bei einer Totalreflexion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zwischen dem ATR-Kristall und der Probe auftretenden evaneszenten Welle hinter der reflektierenden Grenzfläche mit der zu untersuchenden Substanz ausnutzt. Treten Absorptionen mit dieser Welle auf, wird das durch den Kristall geleitete Licht abgeschwächt. Dies kann analog zur Transmissionsspektroskopie als Intensität gegen Wellenzahl aufgetragen und ausgewertet werden.

Der Vorteil des ATR-Verfahrens ist, dass die Probe nicht vorbereitet werden muss, sondern direkt vermessen werden kann. Auch muss bei Transmissionsmessungen die Probenmenge mit der verwendeten Strahlungsintensität korreliert werden, so dass einerseits die relevanten Signale erkennbar sind, andererseits aber keine vollständige Absorption vorliegt. Deshalb und aus apparaturtechnischen Gründen muss die Probe z. B. in einem Kaliumbromid-Pressling verdünnt werden. Bei ATR-Messungen kann die Probe direkt auf den Messkopf aufgebracht werden. Ein Nachteil ist, dass die evaneszente Welle winkel- und wellenlängenabhängig nur begrenzt in die Probe eindringen kann. Übliche Werte sind im Bereich 1 - 10 μm . Somit muss gewährleistet sein, dass sich die zu untersuchende Substanz in diesem Bereich befindet, was bei mehrschichtigen oder sehr harten Proben nicht immer erfüllbar ist.

1.6.4 UV/Vis und Fluoreszenz-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine analytische Methode, die die Absorption von Licht im ultravioletten und sichtbaren Bereich nutzt, um Rückschlüsse auf Konzentration und Art der vorhandenen Elemente in der vermessenen Probe zu ziehen. Eng verwandt damit ist die Fluoreszenz-Spektroskopie, bei der im Gegensatz zur in Transmission durchgeführten UV/Vis-Messung um 90° verdreht gemessen wird, so dass nur emittiertes Licht detektiert wird.

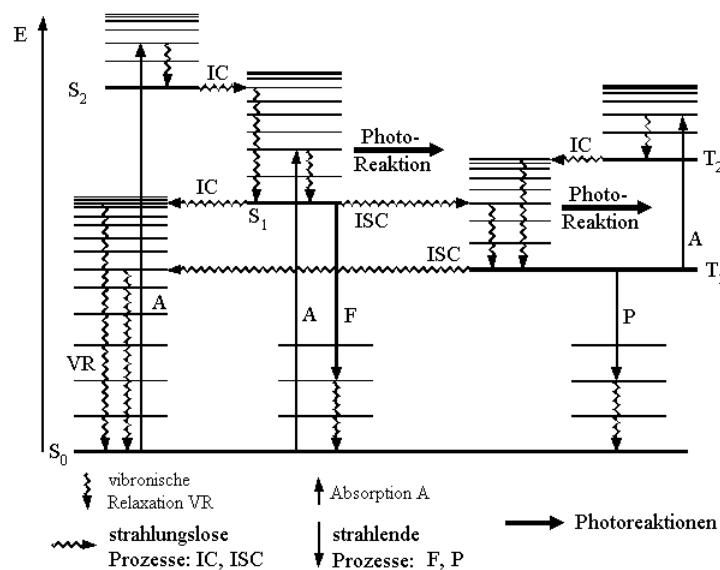


Abb. 1.14: Jablonski Termschema mit den möglichen Übergängen der Valenzelektronen in verschiedene Anregungszustände.^[66]

Grundlage für beide Messungen ist die Absorption von Licht der passenden Wellenlänge, so dass Elektronen in der Hülle von Atomen von ihrem Grundniveau in ein höheres Orbital angeregt werden. Dabei wird Strahlung mit der Energie benötigt, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen entspricht. Das von Jablonski 1933 veröffentlichte^[67] Termschema, zeigt die möglichen Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen (Abb. 1.14).

S₀ stellt hier das (Singulett-)Grundniveau dar, S₁ und S₂ angeregte Zustände, T₁ und T₂ angeregte Triplett-Zustände. Die meiste Energie wird nach Absorption über eine Kombination aus vibronischer Relaxationen (eng. vibrational relaxation, VR) und innerer Umwandlung (eng. internal conversion, IC) strahlungsfrei in Wärmeenergie überführt und ist für die weitere Betrachtung der Analysemethode nicht relevant. Gemessen wird, meist in Transmission, das

Verhältnis zwischen eingestrahelter Intensität und nach der Probe detektierten Intensität, aufgetragen nach Wellenlänge. Das Lambert-Beersche-Gesetz (Gleichung 1.03)^[68]

$$E = \lg (I_0 / I_1) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

1.03

beschreibt die Extinktion E als den dekadischen Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten I_0 und I_1 vor bzw. nach dem Durchstrahlen der Probe und erlaubt über das Produkt des Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration der Probe c und der Dicke der durchstrahlten Schicht d die Berechnung der Konzentration. Der stoffabhängige Extinktionskoeffizient lässt sich entweder Literaturquellen entnehmen oder über Lösungen bekannter Konzentration bestimmen.

Mehr von Bedeutung als die strahlungsfreie Relaxation sind die beiden Möglichkeiten der Energieabgabe über strahlende Prozesse. Gibt ein Elektron aus dem Grundniveau eines angeregten Zustandes seine Energie in Form eines Photons ab, kommt es zu Fluoreszenz. Die abgegebene Energie ist niedriger als die absorbierte, da die Anregung meist in höher liegende Niveaus der angeregten Zustände erfolgt und ein Teil Energie bereits durch Schwingungsrelaxation umgewandelt wurde, um das Grundniveau zu erreichen. Das emittierte Licht ist somit energieärmer, es kommt zu einer bathochromen Verschiebung (Rotverschiebung) gegenüber der Absorption.

Kommt es nach der Anregung mittels inter system crossing (ISC) zu einem spin-verbotenen Übergang von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand, kann es zu Phosphoreszenz kommen. Der resultierende angeregte Triplett-Zustand ist in Relation zu den Singulett-Zuständen sehr langlebig, da die zur Desaktivierung nötige Spinumkehr spin-verboten ist. Dies führt zur deutlich längeren Zeiten für die beobachtbaren Emissionen per Phosphoreszenz von bis zu mehreren Minuten im Gegensatz zur schon nach Mikrosekunden abgeschlossenen Fluoreszenz.

Fluoreszenzmessungen werden durchgeführt, indem die Probe von einer UV/Vis-Quelle angestrahlt wird und 90° zum einfallenden Strahl positioniert ein Detektor die emittierte Energie misst. Dieser Messaufbau minimiert die Exposition des Detektors gegenüber dem eingestrahnten und dem von der Probe reflektierten Licht.

Aufgetragen wird ein Fluoreszenzspektrum üblicherweise als Intensität gegen Wellenlänge, da hier relevante Informationen aus dem Wert der bathochromen Verschiebung erhalten werden können, im Gegensatz zur Transmissionsmessung, wo oft nur die Gesamtintensität gemessen wird. Auch der Vergleich zu strukturell ähnlichen Verbindungen lässt Rückschlüsse auf molekulare Veränderungen zu.

1.6.5 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse ist eine optische Methode zur Ermittlung der Struktur eines Moleküls. Sie nutzt Beugung von Röntgenstrahlung (oder in größeren Anlagen Neutronen- oder Synchrotronstrahlung) am Kristallgitter um Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome zu erlauben.

Für diese Methode ist es nötig, dass die zu untersuchende Substanz in genügend großen Einkristallen zu Verfügung steht, da ansonsten die Beugungsreflexe kein genügend gutes Signal-Rausch-Verhältnis bieten. Allerdings ist in den letzten Jahrzehnten die benötigte Größe der Kristalle vom Millimetermaßstab auf den Zehntelmillimetermaßstab gesunken, was die Herstellung von Kristallen, die die benötigte Größe erfüllen, deutlich vereinfacht hat.

Wird der Einkristall einem definierten Röntgenstrahl ausgesetzt, so wird dieser gebeugt, da die Wellenlänge von Röntgenstrahlung die gleiche Größenordnung hat wie die Abstände zwischen den Atomen. Aus den regelmäßigen Abständen im Kristallgitter ergeben sich konstruktive und destruktive Interferenzen, die sich mittels der Bragg-Gleichung (Gleichung 1.04)^[69]

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

1.04

errechnen lassen. n ist hierbei eine positive natürliche Zahl, λ die Wellenlänge der Strahlung, d der Abstand zwischen zwei Kristallebenen und θ der Reflexionswinkel. Abb. 1.15 zeigt die beiden Fälle für konstruktive und destruktive Interferenz.

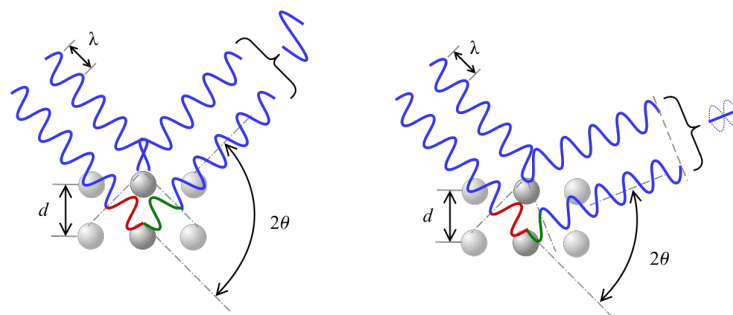


Abb. 1.15: Beugungsgeometrie für konstruktive (links) und destruktive Interferenz (rechts).
[70]

Die Summe aller konstruktiven Interferenzen, Anordnung und Intensität, ergibt ein Beugungsbild, aus dem sich die verursachende Elektronendichteverteilung errechnen lässt. Dazu sind allerdings Phaseninformationen nötig, die nicht im Beugungsbild vorhanden sind. Diese Informationen müssen zuerst über eine von mehreren verschiedenen Methoden, wie die *ab initio* Methoden, direkte Methoden oder die Patterson-Methode über Schweratome geschätzt werden oder über molekulares Ersetzen von ähnlichen Molekülen übernommen werden. Mit diesen initialen Phasen kann eine erste Dichteverteilung errechnet werden, aus der ein 3D-Gitter aufgebaut wird, indem alle Regionen ausgeschlossen werden, die eine gesetzte Schwelle unterschreiten. Die vermutete Molekülstruktur wird in dieses Gitter eingepasst und liefert somit das erste Zwischenergebnis. Es folgen Schritte der rechnerischen Verbesserung der Struktur in denen aus der bestimmten Struktur genauere Phasen bestimmt werden, die wiederum zu einer verbesserten Struktur führen. Diese iterative Methode ist abgeschlossen wenn die aus der ermittelten Struktur errechneten theoretischen Beugungsbilder mit den experimentell bestimmten genügend gut übereinstimmen. Die theoretisch beste Übereinstimmung ist 100%, allerdings wird dieser Wert in der Praxis aufgrund von experimentellen Fehlern auch bei perfekten Modellen nicht erreicht. Auch ist das praktische Maximum umso niedriger, je mehr Atome die Struktur enthält, da sich die Fehler in der Berechnung pro Atom gegenseitig verstärken.

1.6.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Eng verwandt mit der Kristallstrukturanalyse ist die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. x-ray diffraction, XRD) zur strukturellen Analyse von Feststoffen von denen keine Einkristalle vorliegen.

Die Probe wird bei der hier verwendeten Methode in Pulverform auf einem rotierenden Probenhalter monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Dabei werden die auftretenden Beugungen bei Einstrahlwinkeln ab nahe Null gemessen und somit ein eindimensionales Beugungsbild erstellt. Auch hier treten konstruktive Interferenzen auf, die sich über die oben genannte Bragg-Gleichung bestimmen lassen und mithilfe derer sich aus den sichtbaren Reflexen im Beugungsbild die verursachenden Abstände zwischen zwei Kristallebenen errechnen lassen. Die von Miller 1839^[71] eingeführte Indizes beschreiben in eindeutiger Weise diese Kristallebenen und sind weiterhin in Gebrauch. Sie werden bestimmt, indem die Schnittpunkte der Ebene mit den Koordinatenachsen reduziert werden. Der dann gebildete Kehrwert wird mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen multipliziert und ergibt somit ein ganzzahliges Zahlentriplett (hkl) welches jede Kristallebene eindeutig identifiziert.

1.6.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

In der thermogravimetrischen Analyse wird die zu analysierende Substanz unter kontrollierter Heizrate erwärmt und die Änderung der Probenmasse und der Wärmefluss ermittelt. Sie kann unter Einsatz verschiedener Gasgemische durchgeführt werden, üblicherweise verwendet werden synthetische Luft zur Simulation der langsamen Verbrennung der Probe unter normaler Atmosphäre oder reiner Stickstoff zur Bestimmung des Verhaltens der Probe bei thermischer Belastung unter Schutzgasatmosphäre. Aus dem Auftragen der Masseänderung und des Wärmeflusses gegen die Temperatur können Phasenübergänge und Zersetzungsprozesse ermittelt und Massenanteile bestimmt werden. Beobachtbare endotherme Prozesse beinhalten das Verdampfen von in Poren verbliebenem Lösungsmittel, Sublimieren von weiteren Bestandteilen oder Desorptionen von Gasen, exotherme Prozesse umfassen u.a. die Oxidation von Anteilen der Probe. Die meisten Prozesse gehen mit einem Masseverlust einher (Entweichen von Lösungsmitteln, Verbrennen von organischen Anteilen zu CO₂ und H₂O), die Oxidation von nicht organischen Anteilen hingegen korreliert meist mit einer Massezunahme durch Bildung von z. B. Metalloxiden.

Für die Untersuchung wird eine genau bestimmte Masse der Probe in einem Tiegel aus inertem Material, üblicherweise Aluminiumoxid oder Platin, unter dem gewählten Gasstrom mit einer konstanten Heizrate, üblicherweise 1 - 10 K/min, soweit erhitzt, dass keine weiteren Reaktionen mehr erwartet werden. Für die hier behandelten PMOs stellt sich bei einer Temperatur von unter 800 °C die vollständige Oxidation zu reinem Siliziumdioxid ein, die Messungen wurden demnach bis zu dieser Temperatur durchgeführt.

1.6.8 Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffadsorption und -desorption und Auswertung nach Brunnauer, Emmet und Teller (BET)

Die nach den Nachnamen der Autoren S. Brunnauer, P. H. Emmet und E. Teller des 1938 publizierten wegweisenden Artikels^[72] benannte BET Methode erlaubt die analytische Bestimmung der Oberfläche von porösen Materialien. Sie basiert auf der Adsorption und anschließenden Desorption eines Gases mit niedrigen intermolekularen Wechselwirkungen, z. B. Stickstoff oder Argon, auf der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes. Wird die Messung nahe des Kondensationspunktes des verwendeten Gases durchgeführt, kann unterhalb des Sättigungsdampfdrucks die adsorbierte Menge über die Messung des Drucks bestimmt werden. Die Desorption wird anschließend über Verringerung des Drucks hervorgerufen und ebenfalls als Funktion des Drucks bestimmt.

Im Gegensatz zur Langmuir-Theorie^[73], die sich mit der Bildung von Monoschichten befasst, geht die BET-Theorie von einem multischichtigen System aus. Hier bildet jede Schicht eine neue Oberfläche aus, an die die nächste Schicht adsorbiert. Da die Beladung von Oberflächen mit einer oder mehreren adsorbierten Gasschichten nicht temperaturunabhängig ist, muss die Messung bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Das Ergebnis ist die Adsorption-Desorptionsisotherme, bei der das ermittelte Volumen gegen den relativen Druck aufgetragen ist. Bei mesoporösen Stoffen, wie den hier verwendeten PMOs, zeigt sich eine deutliche Hysterese (Abb. 1.0x.), die bei der Vermessung von unporösen, mikro- oder makroporösen Stoffen nicht so stark ausgeprägt ist. Sie wird durch das Eintreten der Kapillarkondensation verursacht, die dafür sorgt, dass einströmendes Gas während der Adsorption stabile Flüssigphasen innerhalb der Poren bildet. Um diese Flüssigphasen zu desorbieren ist niedrigerer Druck nötig, als während der Adsorption herrschte um sie zu bilden. Die Druckdifferenz spiegelt sich in der Form der Hysterese wider. Die grundlegenden Effekte lassen sich durch die Kelvingleichung (Gleichung 1.05)^[74]

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \gamma V_m}{r R T}$$

1.05

berechnen. Sie beschreibt den Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche einer Flüssigkeit und gilt somit für die Kondensation und das Verdampfen von Flüssigkeiten innerhalb einer Pore. p steht hierbei für den Dampfdruck, p_0 für den gesättigten Dampfdruck, γ für die Oberflächenspannung, V_m für das molare Volumen der Flüssigkeit, r den Radius der Flüssigphase, R für die Gaskonstante und T die Temperatur.

Das hier gezeigte (Abb. 1.16) mesoporöse Sorptionsverhalten ist nach IUPAC^[75] als Typ IV/H1 klassifiziert, weitere Arten werden von mikro-, makro- oder nicht porösen Stoffen verursacht und sind von Typ I bis VI mit Hystereseschleifen von H1 bis H4 klassifiziert (Abb. 1.17). Der angegebene Punkt B bei den Isothermen des Typs II und IV indiziert den Anfang eines nahezu linearen Verlaufs der Adsorption nachdem die Bildung einer Monoschicht abgeschlossen ist und weitere Schichten ausgebildet werden. Dieser lineare Bereich ist für die Auswertung nach BET Methode relevant und muss bei entsprechenden Messungen mit genügend Datenpunkten erfasst werden.

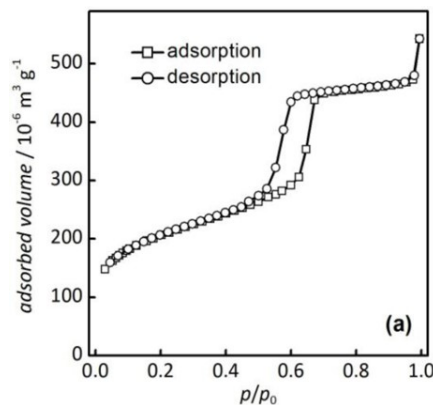


Abb. 1.16: Stickstoffsorptionsisotherme von mesoporösem SBA-15.^[76]

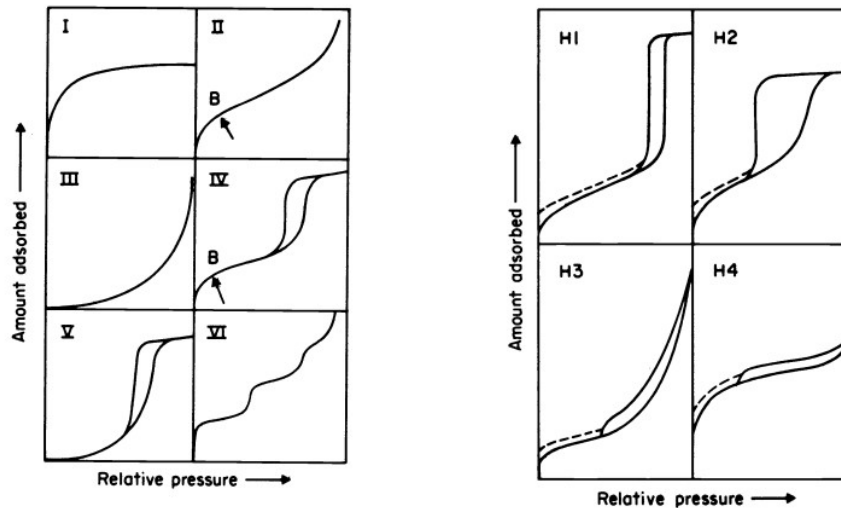


Abb. 1.17: Klassifizierungen von Sorptionsverhalten und Hystereseschleifen nach IUPAC.^[75]

Die Adsorptions-Desorptionsmessungen erlauben weiterhin die Ermittlung der Porenradienverteilung nach der BJH-Methode (Barret-Joyner-Halenda).^[77] Diese ist für mesoporöse Organokieselgele von besonderem Interesse, da sie durch die templatassistierte Synthese ein weitreichendes Netzwerk aus einheitlichen Poren bilden und damit eine sehr enge Porenradienverteilung aufweisen. Abb. 1.18 zeigt eine enge Porenradienverteilung am Beispiel von SBA-15.

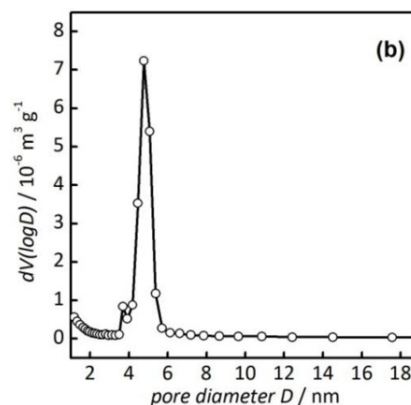


Abb. 1.18: Porenradienverteilung von mesoporösem SBA-15.^[76]

Die BJH-Methode, aufbauend auf der Kelvin-Gleichung^[74], nutzt den Desorptionszweig der Stickstoffisothermen um den Radius einer verdampfenden, sphärischen kondensierten Stickstoffphase zu errechnen, die den experimentell bestimmten Werten entspricht. Mithilfe des aus der Messapparatur bekannten Werts für den Relativdruck lässt sich so der

Porendurchmesser bestimmen. Wird das ebenfalls experimentell bekannte, adsorbierte Volumen des Stickstoffs gegen die berechneten Porenradien aufgetragen, erhält man als Ableitung dieser Auftragung die Porenradienverteilung.

1.6.9 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist ein Analyseverfahren, das über die wellenlängenspezifische Absorption von Licht den Anteil bestimmter Elemente in einer Probe ermittelt. Grundlage der Messmethode ist die selektive Absorption bestimmter Wellenlängen des Lichts, welche den Spektrallinien des vermessenen Elements entsprechen. Licht der entsprechenden Energie wird in der Elektronenhülle der zu untersuchenden Atome aufgenommen und führt zu elektronischen Übergängen, wobei ein Elektron in einen angeregten Zustand angehoben wird. Die Absorption folgt dabei dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 1.03).

Zur Erzeugung des Lichtes der passenden Wellenlänge werden üblicherweise Lampen verwendet, die das zu analysierende Element als Leuchtmittel beinhalten. Neuere Geräte benutzen allerdings kontinuierliche Strahlungsquellen, die das gesamte Spektrum abdecken und somit die sequenzielle Analyse mehrerer Elemente ermöglichen. Zu Messung wird die Probe mittels Gasflamme atomisiert um möglichst viele anregbare und einzeln vorliegende Atome des zu bestimmenden Elements zu erzeugen. Durch diese Wolke wird das erzeugte Licht geleitet, dessen Intensität nach der Probe detektiert und mit der ursprünglichen Intensität zur Bestimmung der Extinktion ins Verhältnis gesetzt. Da für jedes Element der spektrale Absorptionskoeffizient genauso wie die im Gerät verwendete Schichtdicke bekannt sind, hängt die Intensitätsabnahme nur von der Konzentration der Probe ab.

Die nach der durchschnittlichen Lebensdauer der angeregten Zustände von bis zu wenigen Mikrosekunden wieder abgestrahlte Energie kann vernachlässigt werden, da im Gegensatz zum gerichtet eingestrahlt Licht der Lampe diese Emission in alle Raumrichtungen erfolgt und somit nur ein sehr geringer Anteil den Detektor erreicht.

1.6.10 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse erlaubt die Bestimmung der Massenanteile einzelner Elemente in einer Probe. In den meisten Fällen werden die Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfasst, daher wird alternativ auch die Bezeichnung CHNS-Analyse verwendet.

Zur Durchführung einer Elementaranalyse wird die genau eingewogene, zu analysierende Probe bei hohen Temperaturen in reiner Sauerstoffatmosphäre vollständig verbrannt. Die entstehenden Gase CO_2 , H_2O , SO_2 werden mit einem inerten Trägergas an spezifische chemische Adsorbersäulen geführt oder gaschromatographisch getrennt. Entstandene Stickoxide müssen erst an heißem Kupfer zu elementarem Stickstoff reduziert werden um eine Bestimmung zu ermöglichen. Während moderne Elementaranalyseapparaturen die Mengen der entstandenen Gase meist über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bestimmen, gibt es bei der seit Anfang des 19. Jahrhunderts durchgeführten Analyse verschiedene Methoden der klassischen Analytik zur Bestimmung der verschiedenen Elemente. So wurde lange Zeit Kaliumhydroxidlösung zur Absorption des entstandenen CO_2 genutzt, aus deren Massenzunahme auf den Kohlenstoffanteil zurück gerechnet werden kann. Stickstoff kann über die Dumas-Methode nach thermischer Zersetzung der Probe unter CO_2 -Atmosphäre und nach Absorption des CO_2 aus dem Gasstrom volumetrisch bestimmt werden. Die gefundenen Messwerte werden abschließend in die Masse der entsprechenden Elemente umgerechnet (100% Stickstoff für N_2 , 11.1% Wasserstoff für H_2O , etc.) und das Verhältnis der ursprünglich eingewogenen Probe bestimmt.

Der Sauerstoffanteil kann standardmäßig nicht bestimmt werden, da die Probe in reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt wird. Ist allerdings bekannt, dass die Probe außer den erfassten Elementen nur noch Sauerstoff enthält, lässt sich der Anteil als Differenz der Summe zu 100% errechnen. Direkt bestimmt werden kann Sauerstoff durch Erhitzen der Probe unter Inertgasatmosphäre bei gleichzeitigem Vorliegen von reinem Kohlenstoff über die Menge an entstehendem Kohlenmonoxid.

2 Motivation und Zielstellung

2.1 Synthesen

Da PMOs vielfältig modifizierbare, poröse Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche sind, bieten sie sich als Trägermaterialien zur Heterogenisierung von u. a. katalytisch aktiven Stoffen an. Aufbauend auf den in der Diplomarbeit des Autors^[78] durchgeführten Arbeiten an Phenylen-PMO sollte dieses Trägermaterial modifiziert werden um Quecksilber(II)acetat für die katalytische Addition von Wasser an eine C-C-Dreifachbindung zur Verfügung zu stellen, ohne dass Quecksilberionen an das Reaktionsmedium abgegeben werden. Dies sollte über eine kovalente Bindung an eine Mercaptofunktion erfolgen.

Ebenfalls für Anwendungen in der Katalyse sollte der Wilkinson Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ über eine chelatisierende Koordination mittels Diphenylphosphangruppen an ein PMO gebunden werden. Auch diese Modifikation wurde mit dem Ziel entworfen, eine möglichst stabile Bindung des aktiven Metalls an das PMO zu erhalten.

Treten über einen längeren Zeitraum immer wieder relevante Mengen an katalytisch aktivem Material aus dem Trägermaterial aus, verliert das gesamte System nicht nur seine Aktivität, und es kommt im Falle des Quecksilbers zum Freisetzen von giftigen Ionen, sondern es ist auch nicht sichergestellt, dass die Katalyse heterogen abläuft. Zu diesem Zweck sollten für die beiden Systeme mit Quecksilber und Rhodium die Abgabemengen bestimmt werden.

Die dargestellten Katalysatorsysteme sollten mit literaturbekannten Systemen verglichen werden, um die Einsetzbarkeit der PMOs als Trägermaterialien zu testen und Vergleichswerte für die katalytische Aktivität zu erhalten.

Neben dem bereits verwendeten Phenylen-PMO, der aus dem Precursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol dargestellt werden kann, gibt es eine Vielzahl an weiteren theoretisch möglichen PMOs, die z. T. bereits im Grundgerüst Funktionalitäten aufweisen. Das höhere Homologe des bekannten Precursors 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl sollte synthetisiert werden, um ein strukturell ähnliches PMO darzustellen und zu untersuchen.

Auch stickstoffhaltige Aromaten sind als Brücken zwischen den Siliziumatomen von Interesse, da sie neue chemische Eigenschaften für ein PMO mitbringen würden. Pyridinderivate sollten zur Precursorsynthese bissilyliert werden um, daraus neue PMOs darstellen zu können und diese im Anschluss zu analysieren.

Es sollten weitere Funktionalitäten in das PMO eingebracht werden, unter anderem die hochreaktive Isocyanatgruppe. Dieses sollte mithilfe von den beiden möglichen kovalenten Anbindungen, einmal direkt am Aromatenring, einmal über grafting an das Siliziumgitter, durchgeführt werden. Das stark fluoreszierende Molekül Acridon sollte die Isocyanatgruppe dann als Ankerpunkt nutzen können. Im Falle der Graftinganbindung mithilfe einer Alkylkette wäre eine höhere Mobilität innerhalb der Pore gegeben als bei der Anbindung direkt an den Aromatenring. Die Änderung in den Fluoreszenzeigenschaften ist hier von Interesse, da das heterogenisierte Molekül mit dieser Eigenschaft als Sonde für die direkte chemische Umgebung eingesetzt werden kann.

Um unter anderem im Rahmen des MAGNENZ Forschungskollegs die Abtrennbarkeit der PMOs zu verbessern sollte eine Methode gefunden werden, magnetische Partikel in das Grundgerüst eines PMOs einzubauen. Aufbauend auf den Arbeiten von Dr. Kifah Salih^[32] sollten die von ihm synthetisierten superparamagnetischen Nanopartikel zu diesem Zweck getestet werden. Ein durch eingebaute Nanopartikel magnetisches PMO sollte synthetisiert und analysiert werden, besonders im Hinblick auf die Auswirkungen der Partikel auf die chemische Stabilität des Materials.

Weitere Arbeiten im Forschungskolleg erforderten die Modifikation mit Adsorbergruppen und die Beschichtung der magnetischen Nanopartikel mit inertem Silica bzw. adsorbierenden Aminfunktionen. Auch die für u. a. katalytische Umlagerungen interessante Säure Methantrisulfonsäure sollte in ein PMO eingebracht und deren Kristallisationsverhalten mit verschiedenen Metallen untersucht werden.

2.1 Katalysen

Die geträgerten Katalysatoren aus Quecksilber und Rhodium sollten in literaturbekannten Reaktion getestet werden. Dabei sollte der Einfluss des PMO Trägermaterials auf Umsatz und Selektivität bestimmt werden.

Die Abgaberaten der heterogenisierten Metalle waren ebenfalls von Interesse, da besonders im Falle des giftigen Quecksilbers diese Größe dafür entscheidend ist, ob der Katalysator Anwendung finden kann.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen

3.1.1 Synthese des Precursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

Die Synthese des Precursors wurde nach literaturbekannter Vorschrift^[79] durchgeführt (Abb. 3.1). Für die *in-situ*-Grignardreaktion zur Silylierung von 1,4-Dibrombenzol wurden Magnesiumspäne in THF zusammen mit Tetraethoxyorthosilikat (TEOS) vorgelegt, mit einer katalytischen Menge Iod versetzt und unter Rückfluss auf 60 °C erhitzt. Über einen Zeitraum von 4 h wurde in THF gelöstes 1,4-Dibrombenzol langsam zugetropft und weitere 60 min. gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde zur Ausfällung der gebildeten Magnesiumsalze Pentan zugegeben und diese zusammen mit nicht reagiertem Magnesium abfiltriert. Die erhaltene gelblich-braune Lösung wurde destillativ aufgearbeitet. Bei leicht verringertem Druck konnte nach THF und Pentan auch überschüssiges TEOS selektiv abgetrennt werden. Das Produkt 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol konnte im Ölpumpenvakuum bei 110 °C mit einer Ausbeute von 57% erhalten werden.

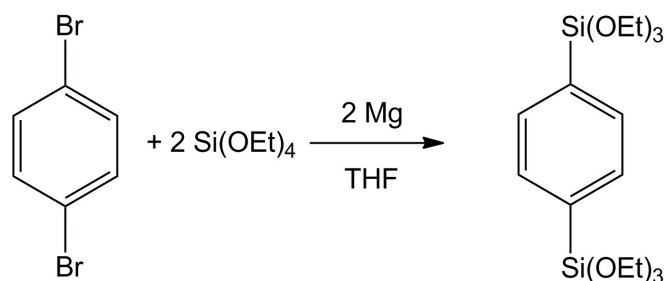


Abb. 3.4: Darstellung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol.

Die Charakterisierung erfolgte über ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie.

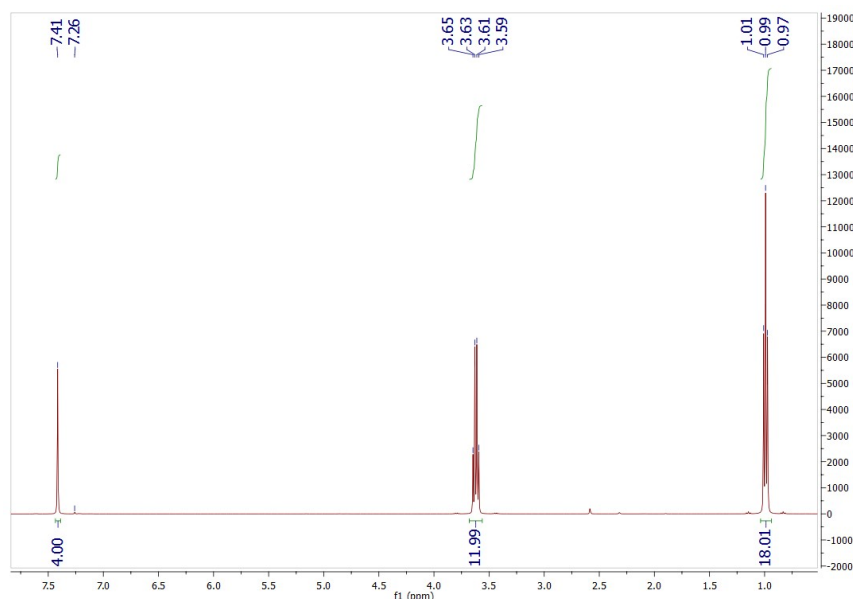


Abb. 3.5: ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (Abb. 3.2) zeigt die hohe Symmetrie des Moleküls. Im zeitlichen Mittel erfüllt das Molekül die Punktgruppe D_{2h} , mit einer zweizähligen Hauptdrehachse senkrecht durch die Mitte des Phenylenrings und zwei dazu senkrecht stehenden zweizähligen Nebenachsen, davon eine durch die beiden Siliziumatome, die zweite orthogonal zu dieser und zur Hauptachse. Zusätzlich ist eine horizontale Spiegelebene durch die Ringebene vorhanden. Zwei weitere vertikale Spiegelebenen ergeben sich daraus durch Symmetrieoperationen.

Das Spektrum zeigt die Signale der, jeweils untereinander chemisch äquivalenten, Ringprotonen ($\delta = 7.41$ ppm) und der Ethoxygruppen ($\delta = 3.62$ ppm, $\delta = 0.99$ ppm). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint ein Signal mehr, es existieren im zeitlichen Mittel vier chemisch nicht äquivalente Kohlenstoffatome. Bei $\delta = 134.0$ ppm und $\delta = 133.2$ ppm erscheinen die zwei Signale der Ringkohlenstoffatome, bei $\delta = 58.8$ ppm bzw. 18.2 ppm die der Ethoxygruppen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum erscheint nur ein Signal für die beiden äquivalenten Siliziumatome bei $\delta = -58.02$ ppm.

In späteren Versuchen wurde die gleiche Reaktion mit zusätzlichem Einsatz von 1,2-Dibromethan unter Erhöhung der eingesetzten Magnesiummenge durchgeführt. Dieses reagiert bereitwilliger als 1,4-Dibrombenzol mit teilweise passivierten Magnesiumspänen und aktiviert diese für die eigentliche Grignardreaktion. Die Hauptreaktion läuft bereitwilliger ab und startet bei niedrigeren Temperaturen. Dadurch kommt es zur Bildung von weniger

Nebenprodukten wie u.a. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl. Durch den Einsatz von 1,2-Dibromethan konnte die Ausbeute nach der Destillation auf 66% gesteigert werden.

3.1.2 Synthese des Phenylen-PMOs

Zur Synthese des PMOs^[80] wurde der Precursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol tropfenweise in eine Suspension von C₁₈TAB in Natronlauge gegeben (Abb. 3.3). Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur, anschließend für weitere 24 h bei 95 °C gerührt. Nach Abtrennen der Flüssigphase mittels Filtration wurde der zurückgebliebene weiße Feststoff im Vakuum getrocknet. Zur Extraktion des Templats wurde das Rohprodukt in Ethanol aufgeschlämmt, die Mischung mit HCl angesäuert und 24 h bei 60 °C gerührt. Das Produkt wurde erneut filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

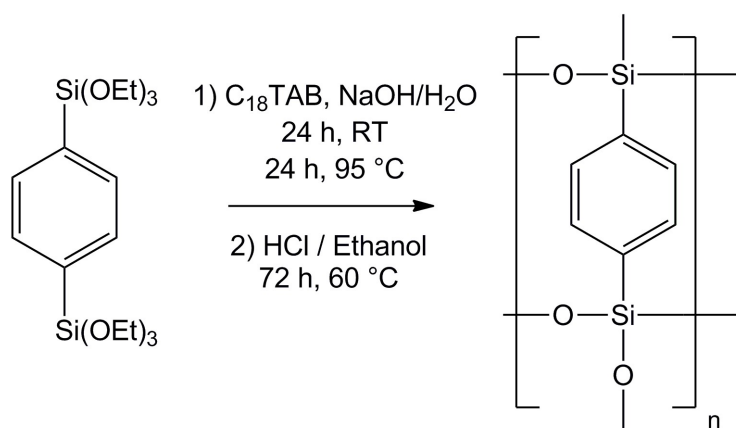


Abb. 3.6: Darstellung des Phenylene-PMOs.

Da das strukturbildende Molekül auch nach Kondensation zum Feststoff hochsymmetrisch ist, erscheinen in den NMR-Festkörper-Spektren nur wenige Signale.

Im ¹³C-CP-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.4) sieht man das Signal der sechs chemisch nahezu äquivalenten Kohlenstoffatome der Phenylengruppe bei einer Verschiebung von $\delta = 130.8$ ppm. Die Rotationsseitenbanden werden bei einer Rotationsfrequenz der Probe von 11 kHz und einer Messfrequenz von 125 MHz bei ± 88 ppm erwartet und erscheinen bei $\delta = 43.3$ ppm (-87.5 ppm) und $\delta = 218.3$ ppm (+87.5 ppm). Das Signal bei $\delta = -44.4$ ppm ist ebenfalls eine Rotationsseitenbande, diesmal zweiter Ordnung. Die restlichen Signale werden von in den Poren verbliebenem Ethanol (C2: 54.5 ppm, C1: 12.8 ppm) und Templatreten verursacht.

Im ^{29}Si -CP-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.5) erkennt man den Unterschied zwischen den innerhalb der Struktur befindlichen, vollständig kondensierten Siliziumatomen, die dreifach über Si-O-Si-Brücken verbunden sind (T^3 , $\delta = -83.3$ ppm), und denen, die sich an der Oberfläche des PMOs befinden und die neben zwei Si-O-Si-Brücken noch eine potentiell Reaktionsstelle in Form einer Hydroxygruppen tragen (T^2 , $\delta = -74.1$ ppm).

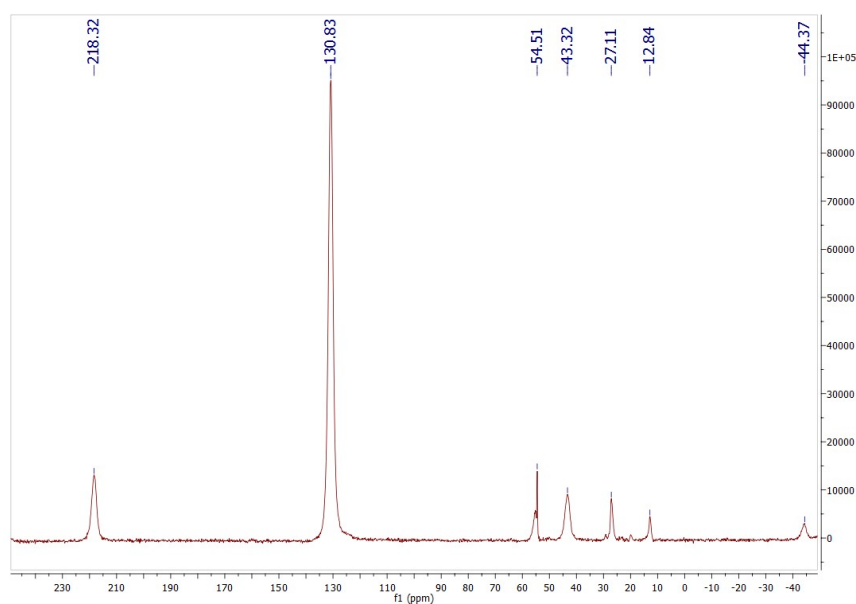


Abb. 3.4: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des Phenylene-PMOs.

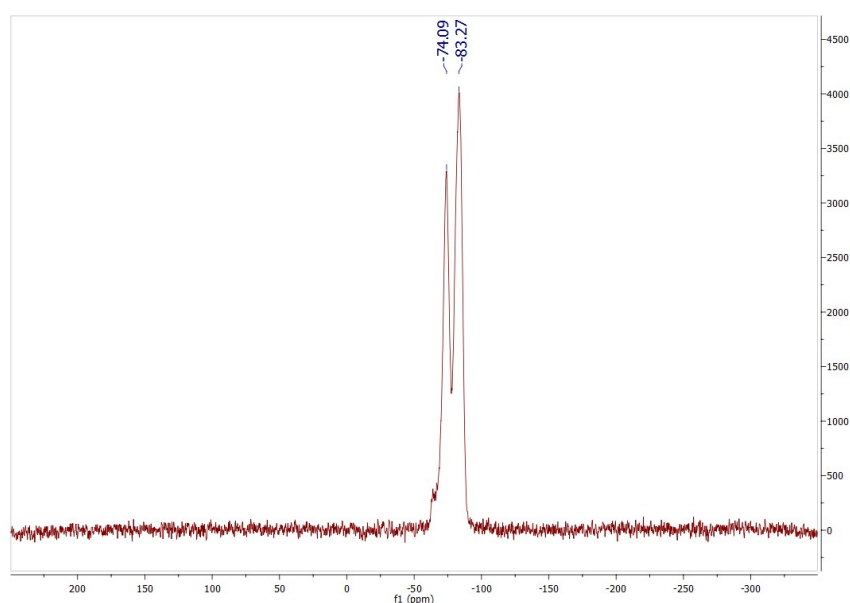


Abb. 3.5: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren des Phenylene-PMOs.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Phenylen-PMOs (Abb. 3.6) zeigt die charakteristischen Reflexe bei niedrigen Winkeln, die auf das Vorhandensein einer mesoporösen Struktur schließen lassen. Bei den Winkeln $2\theta = 1.86^\circ$ und 3.38° sind die zwei Reflexe zu sehen, die von Abständen von 47.4 \AA und 26.1 \AA verursacht werden. Bei höheren Winkeln sind drei scharfe Reflexe bei $2\theta = 11.46^\circ$, 23.3° und 35.3° zu erkennen, die mit den Abständen 7.75 \AA , 3.89 \AA und 2.67 \AA korrelieren und auf die Nahordnung zwischen den Phenyleneinheiten zurückzuführen sind. Die Abstände lassen sich den drei Raumrichtungen zuordnen. Auf die Moleküle bezogen entspricht der größte Abstand der Entfernung von einem Siliciumatom über den Ring hinweg bis zum nächsten äquivalenten Siliciumatom, der mittlere desjenigen zwischen zwei benachbarten Phenylenringen und der kleinste Abstand ist zwischen zwei gestapelten Phenylenringen zu finden.

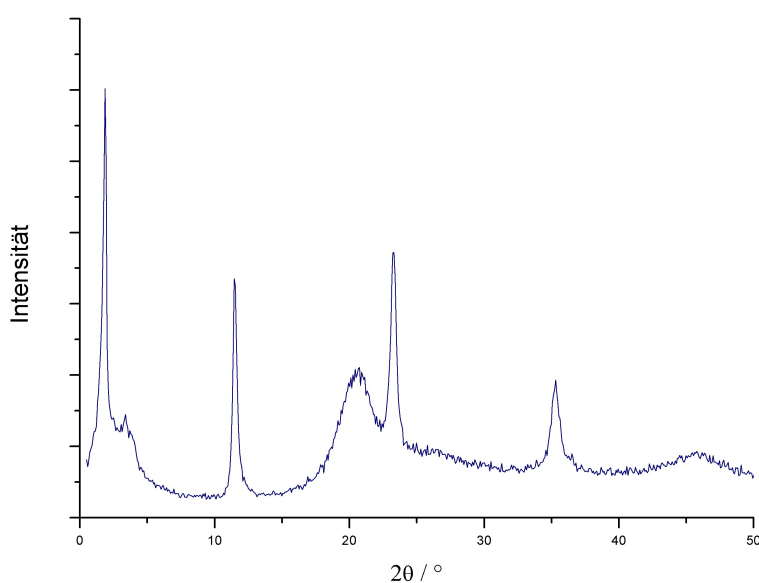


Abb. 3.6: Röntgenbeugungsreflexe von Phenylen-PMOs im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die thermogravimetrische Analyse des Phenylen-PMOs (Abb. 3.7) zeigt die thermische Stabilität des Materials. Im Bereich bis 100°C entweicht zuerst in den Poren verbliebenes Ethanol, bei 300°C zersetzen sich exotherm Reste des Templates. Die Struktur bleibt bis 550°C erhalten, sie zersetzt sich dann stark exotherm unter einem Masseverlust von 31.5%. Der theoretische Wert für eine vollständige Verbrennung des Materials berechnet sich aus dem Anteil von Silizium (31.16%) und Sauerstoff (26.63%) unter der Annahme dass der gesamte Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil zu CO_2 bzw. H_2O verbrennt und nur SiO_2

zurückbleibt, zu 33.3%. Da im PMO pro Gerüsteinheit auf zwei Siliciumatome nur drei Sauerstoffatome kommen, wird hier bei der Verbrennung an Luft rein rechnerisch zur Bildung von SiO_2 ein weiteres Sauerstoffatom pro Gerüsteinheit aufgenommen, CO_2 und H_2O entweichen als Gas.

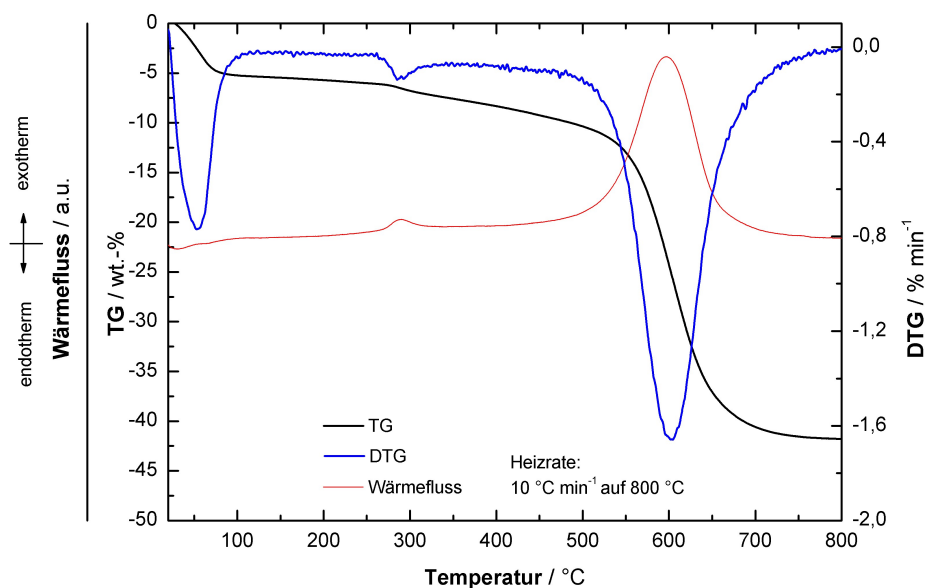


Abb. 3.7: Thermogravimetrische Analyse des Phenylene-PMOs.

Diese Untersuchung zeigt, dass das Grundgerüst des PMOs bis 500 °C stabil ist und bis zu dieser Temperatur weitere Modifikationen durchgeführt werden können, ohne dass der Abbau des Gerüsts zu befürchten ist. Somit können für Folgereaktionen auch höher siedende Lösungsmittel als das in der Synthese genutzte Wasser eingesetzt werden.

Die Oberfläche des PMOs wurde über Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.8 oben) und anschließende Auswertung über Mehrfachpunkt-BET zu $748 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Aus der gleichen Untersuchung konnten die Werte für die Porenradienverteilung (scharfes Maximum bei 28.13 \AA) (Abb. 3.8 unten) und totales Porenvolumen ($0.9032 \text{ cm}^3/\text{g}$) errechnet werden. Die scharfe Porenradienverteilung ist typisch für mesoporöse Stoffe und bestätigt, dass sich die Struktur des PMOs um die stabilen Mizellen herum aufgebaut hat.

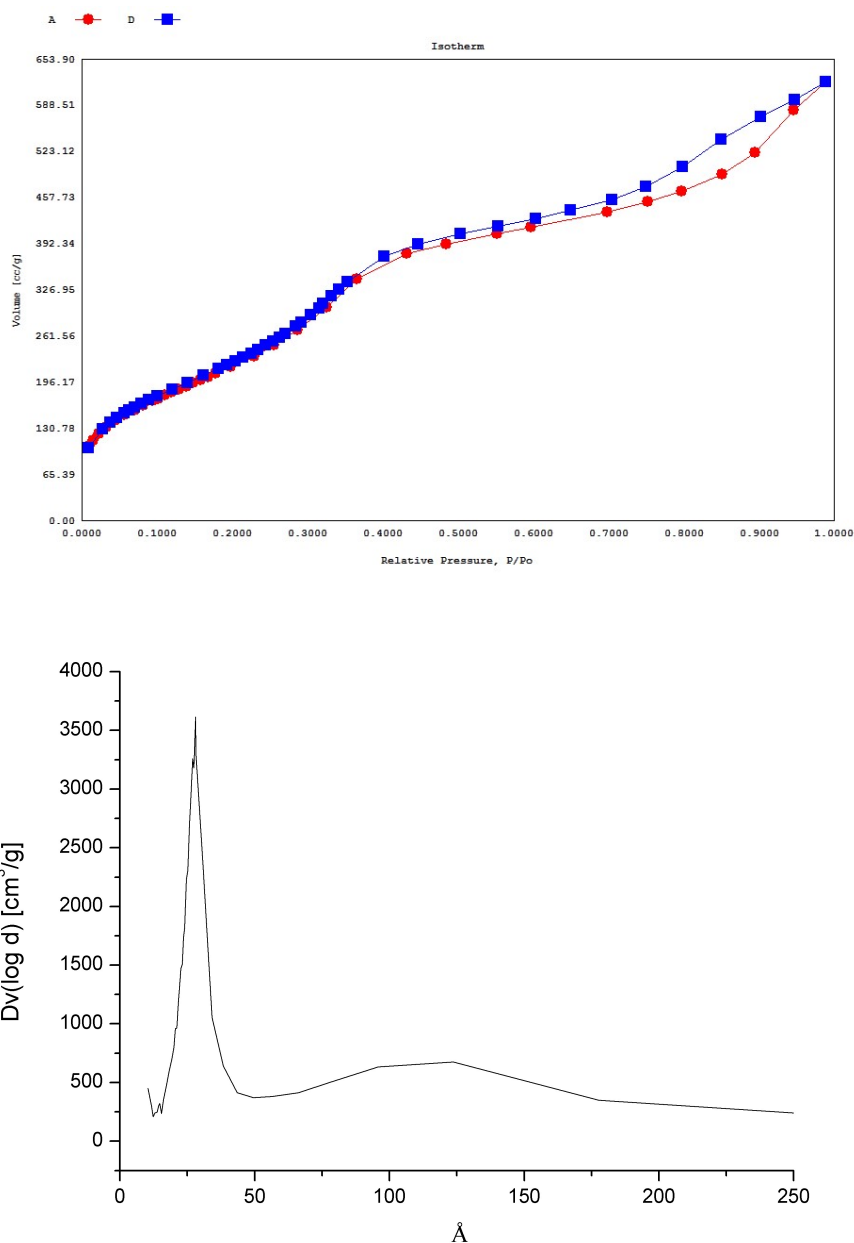


Abb. 3.8: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des Phenylene-PMOs.

3.1.3 Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl

Ein zweiter potentieller Baustein zur Synthese eines PMOs ist 1,4-Bis(triethylsilyl)benzol. Während zu erwarten ist, dass das resultierende PMO chemisch nahezu gleiche Eigenschaften haben wird wie das Phenylene-PMO, sollten in der Kristallstruktur der Wände andere Abstände zu messen sein.

Analog zur Synthese von 1,4-Bis(triethylsilyl)benzol wurde zur Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl eine *in-situ*-Grignardreaktion gewählt. Zur vorgelegten Suspension von Magnesiumspänen in TEOS/THF mit einer katalytischen Menge Iod wurde in THF gelöstes 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl über einen Zeitraum von 2 h zugetropft (Abb. 3.9). Anschließend wurde Pentan zugegeben, die ausgefallenen Magnesiumsalze und nicht reagiertes Magnesium abfiltriert und Restmengen TEOS zusammen mit den Lösungsmitteln THF und Pentan abdestilliert. Die so erhaltene gelblich-braune Flüssigkeit ließ sich aufgrund des höheren Siedepunktes von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl gegenüber 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol nicht destillativ aufarbeiten. Auch nach Erhöhung der Temperatur auf 150 °C konnte im Ölpumpenvakuum keine weitere Phase abgetrennt werden, während sich der Destillationssumpf bereits orange-braun verfärbte. Die Destillation wurde abgebrochen, der Sumpf verworfen und Folgeversuche mit Teilen des Rohproduktes durchgeführt, welche nicht den thermischen Belastungen der Destillation ausgesetzt waren.

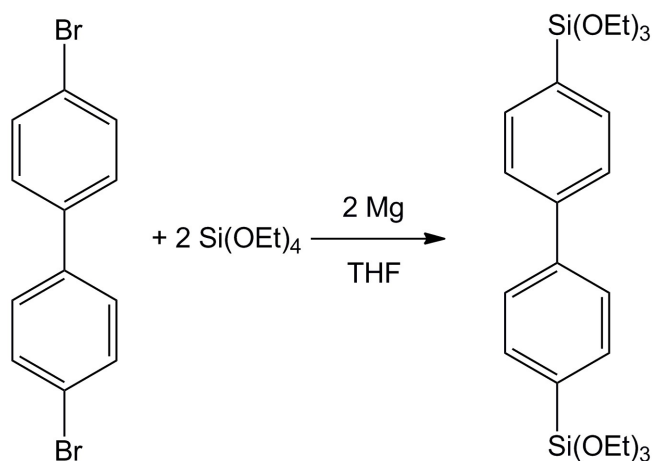


Abb. 3.9: Darstellung von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl.

Ein großes Problem bei der Destillation von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl ist dessen bereitwillige intermolekulare Kondensation bei Temperaturen von über 100 °C in Anwesenheit von nur katalytischen Mengen Wasser. Diese führt nicht nur zu irreversiblen Verlust von Produkt, sondern auch zur Abspaltung von Ethanol. Wird dieses während der Destillation frei, geht vorerst nur Ethanol in die Gasphase über und der Druck im Behälter steigt an. Es kann also nur Ethanol destilliert werden, während die Temperatur bestenfalls gleich bleibt und der Druck über dem liegt, der benötigt würde, um das Produkt ohne

thermische Zersetzung in die Gasphase zu überführen. Wird die Temperatur erhöht, tritt die unerwünschte Zersetzung ein.

Auch dieses Molekül erfüllt wie der Phenylen-Precursor im zeitlichen Mittel D_{2h} -Symmetrie. Die zweizählige Hauptachse schneidet hier senkrecht zu der Ebene der beiden Ringe die Mitte der C-C-Bindung zwischen den Ringen, beide zweizähligen Nebenachse schneiden jeweils orthogonal dazu ebenfalls diesen Punkt. Die horizontale Spiegelebene liegt deckend mit der Ringebene. Somit sind für die acht Ringprotonen zwei Dubletts im aromatischen Bereich und für die Ethoxygruppen ein Quartett-Triplett-Muster im Verhältnis 12:18 zu erwarten.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.10) kann man, neben Verunreinigungen, die erwarteten Signale von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl erkennen. Die Ringprotonen haben eine Verschiebung von $\delta = 7.64$ ppm bzw. $\delta = 7.78$ ppm, die Protonensignale der Ethoxygruppen erscheinen bei $\delta = 3.92$ ppm (Quartett) und bei $\delta = 1.28$ ppm (Triplett).

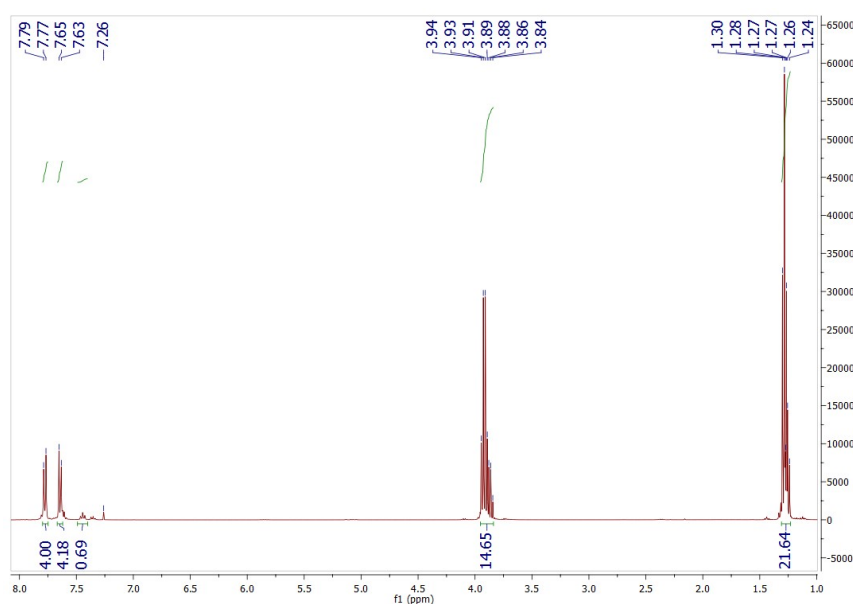


Abb. 3.10: ^1H -NMR-Spektrum des nicht aufgereinigten 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl.

Alle Signale sind begleitet von weiteren, nur unwesentlich dazu verschobenen Signalen. Diese legen das Vorhandensein von strukturell ähnlichen Nebenprodukten nahe, vornehmlich des monosubstituierten Derivats (4'-Bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)triethoxysilan und dem aus vier Ringen bestehenden Kondensationsprodukt 4,4'''-Bis(triethoxysilyl)-1,1':4,1'':4'',1'''-quaterphenyl. Die parallel zu den Signalen der Ethoxygruppen vorliegenden Signale im gleichen Multiplizitätsmuster (Quartett+Triplett) stammen von während der Reaktion nicht verbrauchtem TEOS.

3.1.4 Synthese des Biphenylen-PMOs

Zur Synthese des Biphenylen-PMOs wurde, analog zur Synthese des Phenylen-PMOs, der Precursor 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl tropfenweise zu einer Suspension von C₁₈TAB in Natronlauge gegeben (Abb. 3.11). Anschließend wurde die Reaktionslösung erst 24 h bei Raumtemperatur, dann 24 h bei 95 °C gerührt. Das weiße Rohprodukt wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Templat wurde entfernt, indem das Rohprodukt in Ethanol aufgeschlämmt, mit HCl angesäuert und 72 h bei 60 °C gerührt wurde. Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

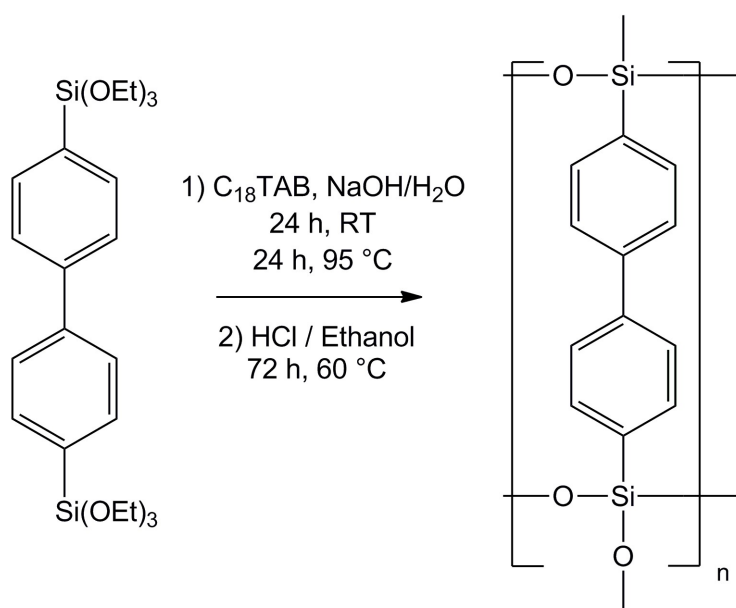


Abb. 3.11: Darstellung des Biphenylen-PMOs.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Produktes der Biphenylen-PMO-Synthese (Abb. 3.12) zeigt keine der erwarteten Reflexe im Bereich von 0° bis 50°. Laut Bragg-Gleichung wird unter anderem ein Signal für die Nahordnung mit deutlich erkennbarer Intensität bei $2\theta = 7.5^\circ$ erwartet, das mit dem Si-Si-Abstand von 11.69 Å im 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl korreliert. Dieses würde die Anordnung der Biphenyleneinheiten analog zu derjenigen der Phenyleneinheiten im Phenylen-PMO anzeigen. Auch die charakteristischen Reflexe einer mesoporösen Struktur im Kleinwinkelbereich $2\theta < 7^\circ$ sind abwesend. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die Verunreinigungen im Precursor 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl die Bildung der

benötigten Mizellen gestört haben und sich keine mesoporöse Struktur aufbauen konnte. Weitere Reflexe eines Biphenylen-PMOs erscheinen bei $2\theta = 2^\circ$, 15° , 22.5° und 30° .^[81]

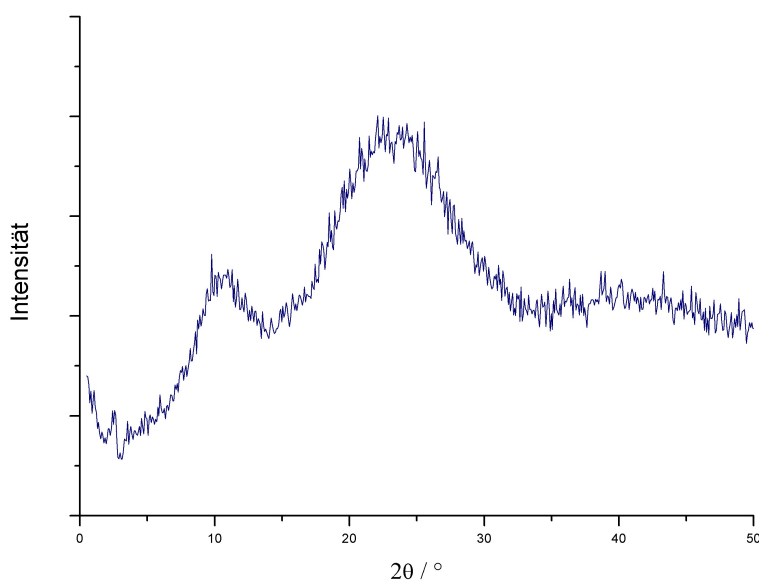


Abb. 3.12: Röntgenbeugungsreflexe von Produkt der Biphenylen-PMO-Synthese im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die thermogravimetrische Analyse des Produktes der Biphenylen-PMO-Synthese (Abb. 3.13) zeigt hohe Werte von eingelagertem Lösungsmittel, das im Bereich bis zu 100°C endotherm verdampft. Es geht ein Masseverlust von 8% einher. Ab 300°C beginnt ein exothermer Zersetzungsprozess, der Templatrete und andere organische Verunreinigungen umfasst und bei 400°C ein lokales Maximum erreicht. Bei 500°C folgt die exotherme Zersetzung der aromatischen Ringe. Der Gesamtmasseverlust beläuft sich mit 52.5% auf einen Wert sehr nah am theoretischen Maximum von 53% für ein Biphenylen-PMO.

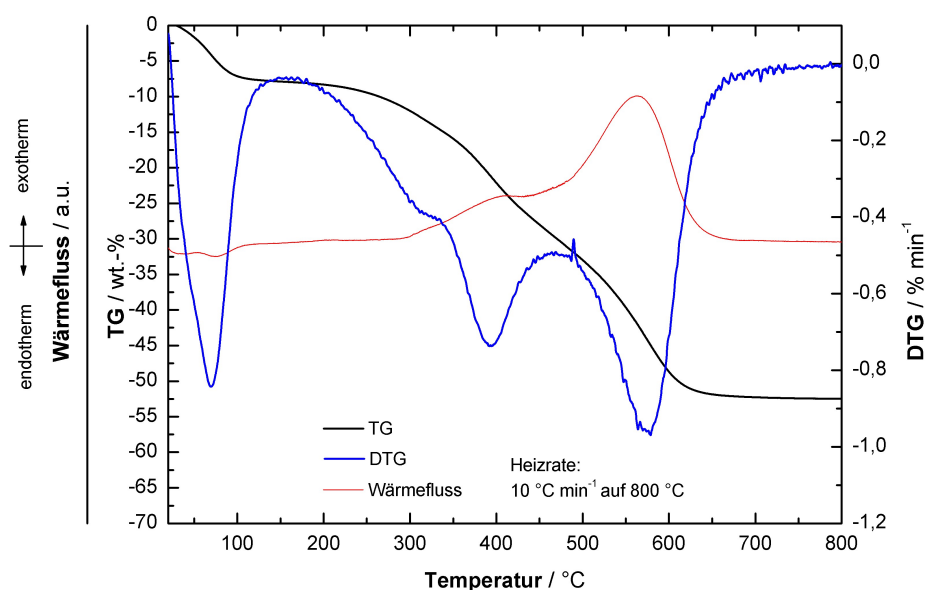


Abb. 3.13: Thermogravimetrische Analyse des Biphenylen-PMOs.

Im ^{13}C -MAS-Spektrum (Abb. 3.14) lässt sich ein Hauptsignal bei 131.9 ppm erkennen, die chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Ringatome werden im Festkörper nicht aufgelöst. Die Rotationsseitenbanden erscheinen wieder bei etwa ± 88 ppm, nämlich bei 218.8 ppm und 43.3 ppm. Die restlichen Signale stammen von in den Poren verbliebenem Ethanol (54.9 ppm und 13.9 ppm), Templatreten und weiteren Verunreinigungen.

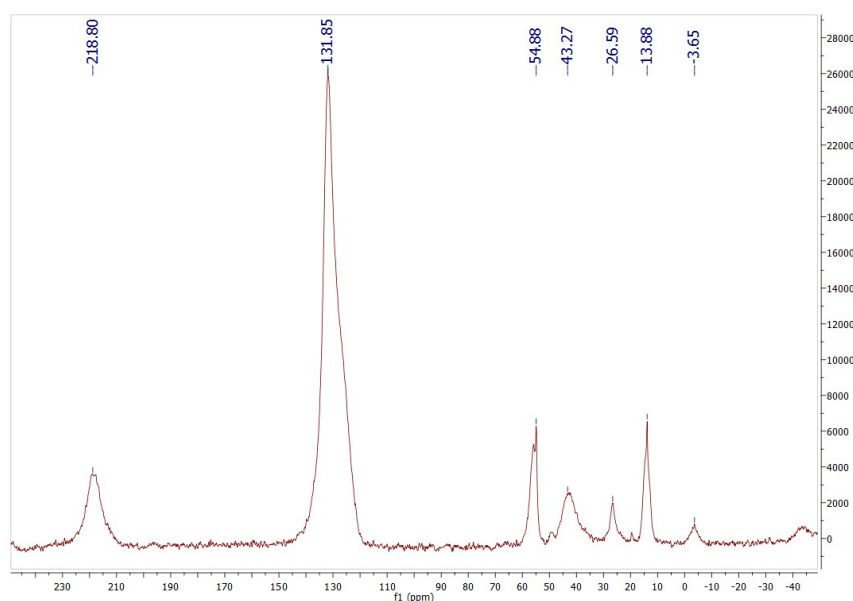


Abb. 3.14: ^{13}C -CP-CP-MAS-NMR-Spektren des Biphenylen-PMOs.

Im ^{29}Si -CP-CP-MAS-NMR (Abb. 3.15) lassen sich vier Signale unterscheiden. Das intensivste Signal bei -72.75 ppm wird durch die fast vollständig kondensierten Si-Atome verursacht, die, neben der Bindung zum Doppelringsystem und zwei Si-O-Si-Bindungen noch eine verbleibende OH-Gruppe besitzen und damit ein weitläufiges, wenn auch nicht regelmäßiges, Gitter aufbauen. Das Signal bei -41.69 ppm entspricht den Si-Atomen, die nur einfach verbrückt sind. Das Signal bei -104.80 ppm wird durch aus TEOS-Resten entstandenen, vollständig kondensierten Gittern aus $[\text{SiO}_2]$ -Einheiten verursacht. Weitere nicht abgetrennte und nur unvollständig kondensierte Verunreinigungen verursachen das letzte Signal bei -19.56 ppm.

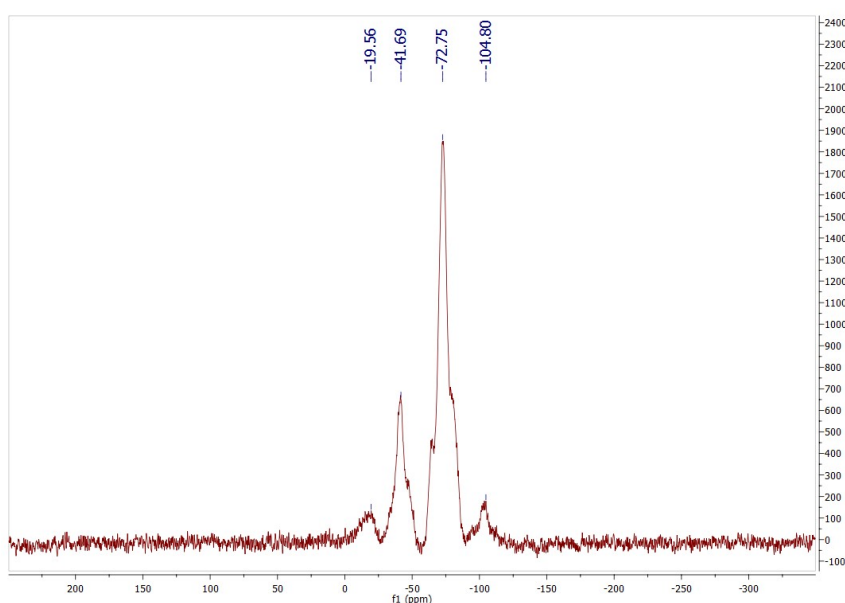


Abb. 3.15: ^{29}Si -CP-CP-MAS-NMR-Spektren des Biphenylen-PMOs.

Auf die Stickstoffadsorption-Desorptions-Untersuchung zur Bestimmung der Oberfläche und der Porenradienverteilung wurde nach dem Befund der Pulverdiffraktometrie, dass kein mesoporöser Stoff vorliegt, verzichtet.

3.1.5 Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin

Stickstofftragende Aromaten stellen, wenn sie in PMO-Form überführt werden können, eine neue Funktionalität zur Verfügung. Der Stickstoff kann als Angriffspunkt für Lewisäuren dienen oder als Dirigent für nukleophile Substitutionen am Phenylenring. Auch ohne Modifikation könnte ein aus Pyridinderivaten aufgebautes PMO in der nukleophilen Katalyse zur Herstellung von z. B. Carbonsäureestern dienen. Ein solches Pyridin-PMO wäre eine heterogenisierte Form des ansonsten als Flüssigkeit vorliegenden Pyridins.

Bei der Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin wurde entsprechend der Silylierung von 1,4-Dibrombenzol von 2,5-Dibrompyridin ausgegangen. Dieses wurde in THF gelöst und langsam innerhalb von 15 min zu einer Mischung aus Magnesiumspänen, TEOS, katalytischen Mengen Iod und THF getropft (Abb. 3.16). Im Gegensatz zu der Reaktion mit 1,4-Dibrombenzol verlief die Reaktion mit dem Pyridinderivat nur sehr langsam und gab kaum Wärme ab. Das Gemisch wurde weitere 24 h gerührt.

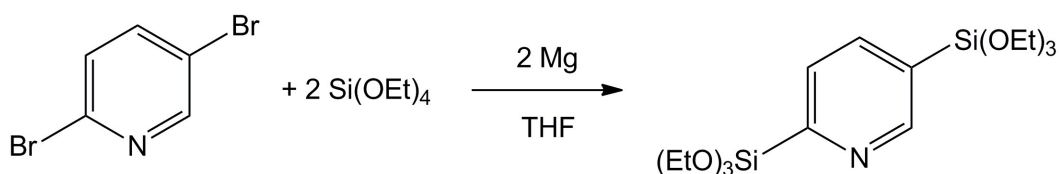


Abb. 3.16: Darstellung von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin.

Das entstandene Magnesiumsalz MgBr₂ wurde durch Zugabe von Pentan gefällt und durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernung der Lösungsmittel Pentan und THF und des überschüssigen TEOS mittels Destillation verblieben ein fester Rückstand und eine trübe, dunkelgelbe Lösung, die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht wurden (Abb 3.17).

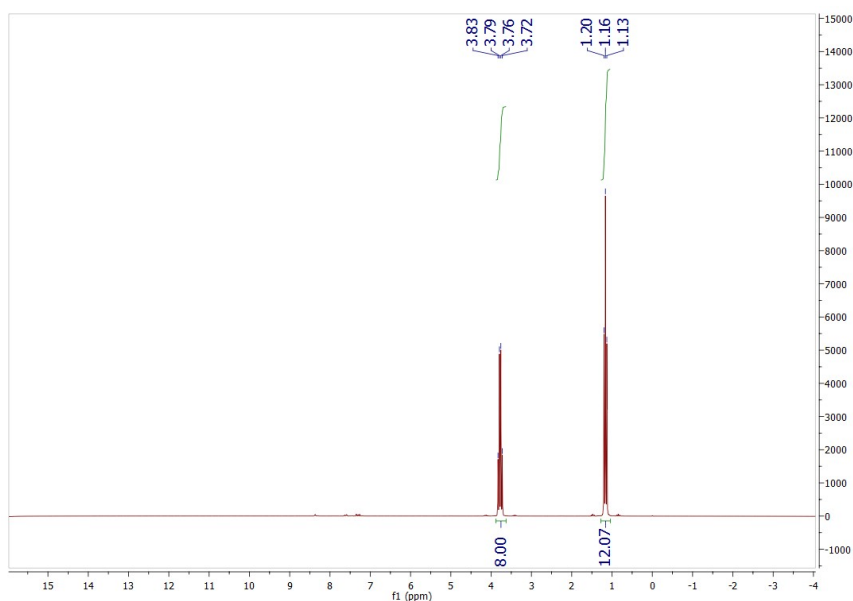


Abb. 3.17: ^1H -NMR-Spektrum der Lösung.

Da die Lösung lediglich Signale von TEOS und keine Signale des erwarteten Produktes 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin zeigte, wurde der feste Rückstand weiter aufgearbeitet. Nach Aufnahme mit Ethanol bildete sich als Überstand eine hellbraune Lösung, deren Untersuchung keine Hinweise auf vorhandene Aromaten lieferte. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum sublimiert und die im Kühler abgeschiedenen farblosen Nadeln mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.18). Die Analyse ergab, dass es sich bei der resublimierten Substanz um reines Dibrompyridin handelte.

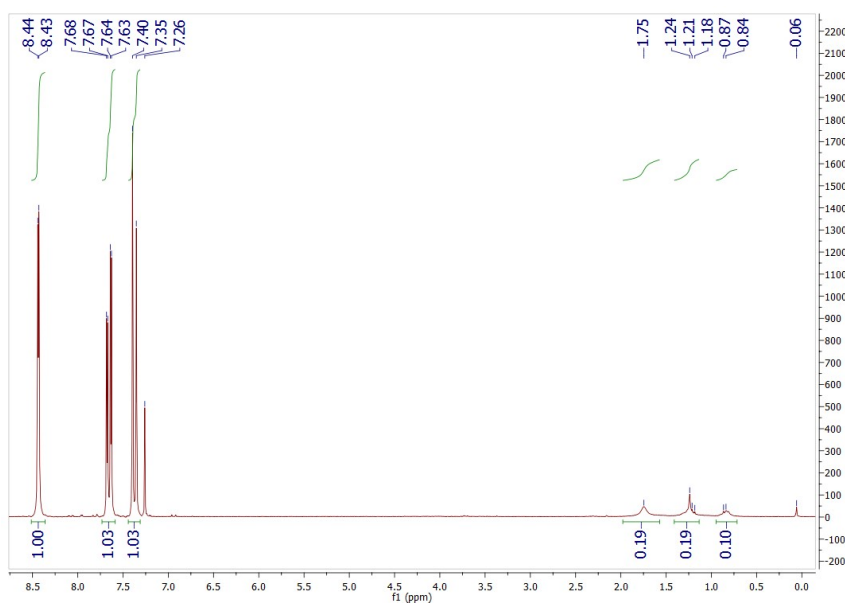


Abb. 3.18: ^1H -NMR-Spektrum der vermessenen Nadeln.

Die Reaktion wurde erneut unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt um zu vermeiden, dass sich das Produkt 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin zwar bildet, aber eventuell sofort in Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren kondensiert und nicht als Reinstoff gewonnen werden kann. Die Wiederholung erbrachte keine neuen Ergebnisse.

Da beide oben beschriebenen Reaktionen eine für eine Grignard-Reaktion sehr niedrige Wärmeentwicklung zeigten, wurde die Reaktion erneut unter Einsatz von 1,2-Dibromethan als Aktivator für die Magnesiumspäne durchgeführt. Dieses reagiert bereitwilliger mit der teilweise passivierten Oberfläche der Späne und macht das darunter liegende, reaktive Magnesium leichter zugänglich für träger reagierende Reaktanden. In der ansonsten analog durchgeführten Reaktion wurde eine zum 2,5-Dibrompyridin äquivalente Menge 1,2-Dibromethan der THF-Lösung zugesetzt und zusammen mit dem Pyridinderivat langsam in die Vorlage aus TEOS, Magnesiumspänen und einer katalytischen Menge Iod in THF zugetropft. Es stellte sich rasch die erwartete hohe Wärmeentwicklung aus der Reaktion von 1,2-Dibromethan mit Magnesium ein und die Farbe der Lösung wechselte von gelblich über farblos zu dunkelbraun. Die gleichermaßen durchgeführte Aufarbeitung lieferte auch für diese Reaktionsvariante keine Nachweise für das gewünschte Produkt 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin.

3.1.6 Synthese von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin

Das 2,6-Derivat des bissilylierten Pyridins ist als Precursor für die PMO Synthese von Interesse, da es ähnliche chemische Eigenschaften wie der 2,5-Derivat hat. Die vom 2,5-Derivat unterschiedliche Anbindung der Siliziumatome erlaubt die strukturdirektierende Wirkung des Stickstoffs in die zwei freien *meta*-Positionen. Die *ortho*-Positionen sind beide besetzt und stehen nicht für Reaktionen zur Verfügung. Auch strukturell sind leichte Unterschiede in den resultierenden PMOs zu erwarten da der Si-Si-Abstand der beiden Pyridinderivate unterschiedlich ist.

Zur Synthese von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin wurden Magnesiumspäne, TEOS und katalytische Mengen Iod in THF vorgelegt. Eine Lösung von 2,6-Dibrompyridin in THF wurde langsam über einen Zeitraum von 15 min zugetropft (Abb. 3.19), dabei verfärbte sich die Lösung von farblos nach braun. 5 Minuten nach vollständiger Zugabe konnte eine

Wärmeentwicklung festgestellt werden, die Lösung hellte sich deutlich auf und wurde durch einen Niederschlag getrübt. Das Gemisch wurde weiter 20 h gerührt, mit Pentan versetzt und der Niederschlag anschließend abfiltriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck abgetrennt und die verbliebene gelb-orange Lösung im Ölpumpenvakuum destilliert.

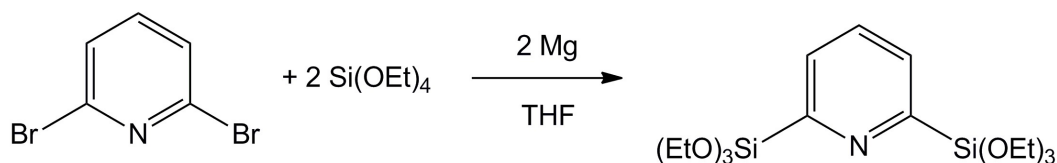


Abb. 3.19: Darstellung von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin.

NMR Untersuchungen (Spektren im Anhang) ergaben auch hier, dass kein Produkt gebildet wurde.

3.1.7 Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Mercapto-PMOs PMO-Si-SH

Das Mercaptogruppen tragende PMO sollte synthetisiert werden, um als Anker für katalytisch aktive Quecksilber(II)-ionen zu dienen. Eine ähnliche Reaktion wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors^[78] untersucht, mit dem Unterschied, dass das Quecksilber ionisch an eine Sulfonatgruppe angebunden wurde. Für die ionische Bindung ergab sich eine akzeptabel niedrige Abgaberate des Quecksilbers an die Reaktionslösung. Dieser Wert sollte mit einer stabileren kovalenten Bindung an eine SH-Gruppe verbessert werden, ohne Abstriche bei der katalytischen Aktivität machen zu müssen.

Für die Grafting-Reaktion wurde das PMO in Toluol aufgeschlämmt, mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan versetzt und 24 h unter Rückfluss bei 110 °C gerührt (Abb. 20). Das erhaltene farblose Pulver wurde mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

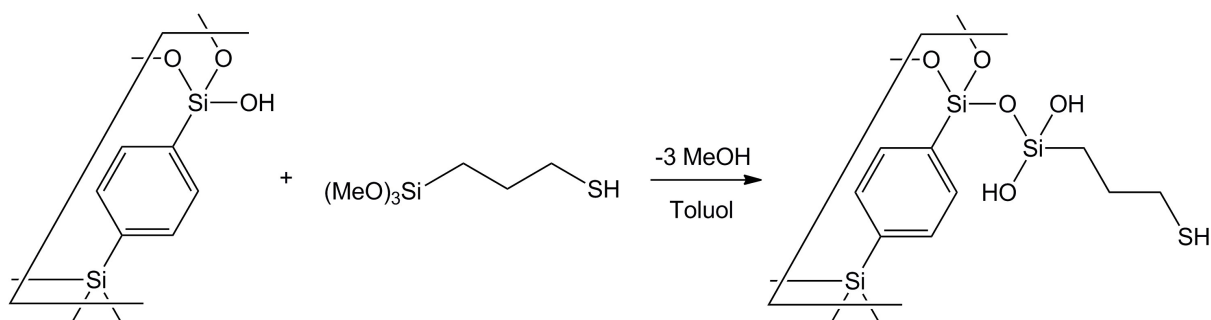


Abb. 3.20: Darstellung des Mercapto-PMOs PMO-Si-SH.

Die Grafting-Reaktion von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf das Phenylene-PMO wurde auf Grund einer beim oben beschriebenen PMO ungünstigen hohen Beladung mit Thiolgruppen (Details siehe Seite 139) mit deutlich verringertem Einsatz des Silans erneut durchgeführt.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des PMO-Si-SH (Abb. 3.21) zeigt die für eine mesoporöse Struktur indikativen Reflexe bei $2\theta = 1.86^\circ$ und 3.22° und alle zusätzlichen Reflexe bei höheren Winkeln, die von den Abständen der Phenylene-Einheiten verursacht werden. Diese Reflexe erscheinen bei Winkeln von $2\theta = 11.50^\circ$, 23.30° und 35.26° und korrelieren mit Abständen von 7.72 \AA , 3.89 \AA und 2.67 \AA (vgl. oben).

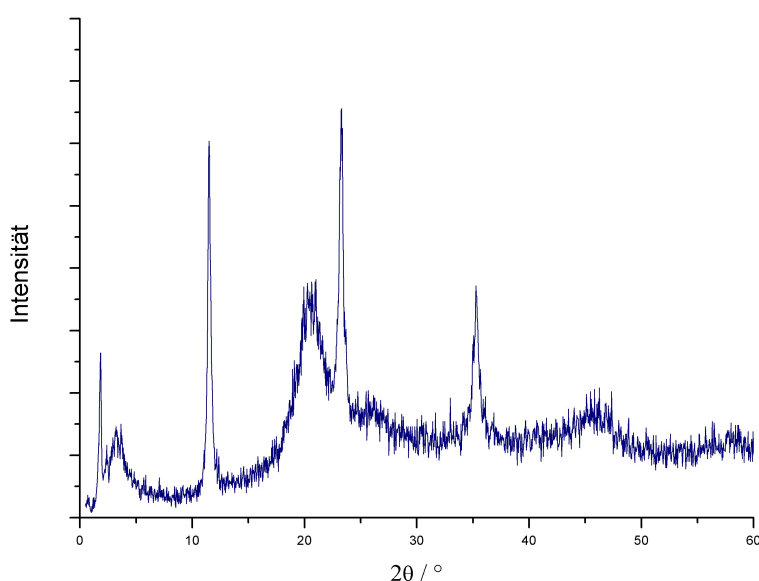


Abb. 3.21: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-SH im Bereich $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

Die Graftingreaktion ändert somit wie erwartet an der Grundstruktur des PMOs nichts und kann als reine Addition betrachtet werden. Auch die Verwendung von höheren Temperaturen als in der Synthese des PMOs lässt die Struktur entsprechend der Voraussagen der thermogravimetrischen Untersuchungen unberührt.

Auch nach der Graftingreaktion befinden sich weiterhin Lösungsmittel in den Poren des PMOs, diesmal Toluol (Abb. 3.22). Dieses verlässt im Temperaturbereich bis 100 °C das PMO, führt aber zu keinem nennenswerten Masseverlust. Die aufgepfropfte mercaptofunktionalisierte Propyleneinheit zersetzt sich exotherm ab einer Temperatur von 200 °C unter 9.1% Masseverlust. Das Grundgerüst ist bis 550 °C stabil, zersetzt sich dann aber exotherm. Die thermisch stabilen Reste haben noch 59.4% der Ursprungsmasse, ein Wert der etwas höher liegt als die 56% die bei einer 10%igen Beladung mit Propylengruppen zu erwarten wären, da jede Propylengruppe ebenfalls ein weiteres Siliziumatom mit in das PMO einbringt.

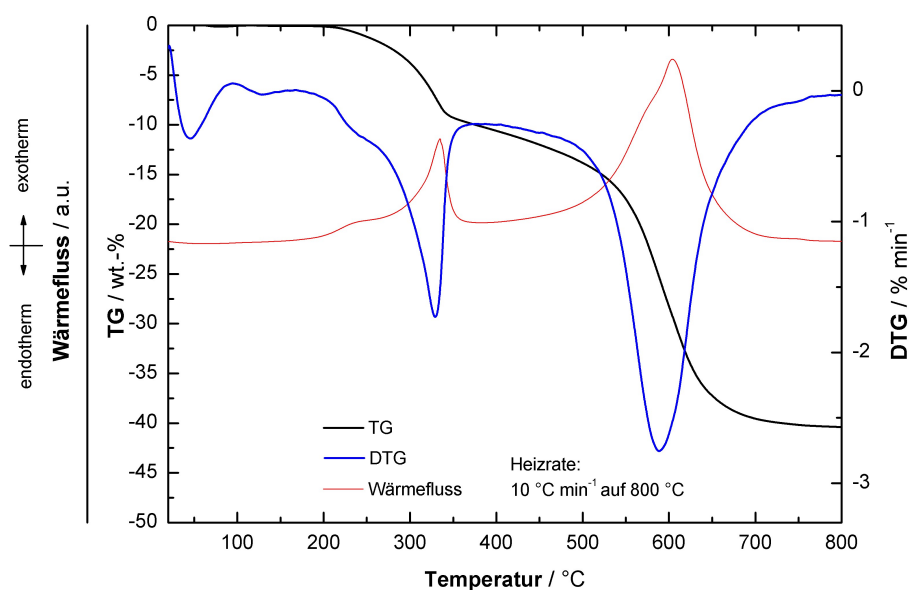


Abb. 3.22: Thermogravimetrische Untersuchung des PMO-Si-SH.

Die Stickstoffadsorptions- und Desorptionsuntersuchung (Abb. 3.23 oben) ergibt nach Auswertung mittels Mehrfachpunkt-BET eine Gesamtoberfläche von 603 m²/g. Das totale Porenvolumen hat abgenommen und beträgt nur noch 0.6607 cm³/g, was durch den Einbau der Mercaptogruppen zu erklären ist. Das Maximum der Porenradienverteilung (Abb. 3.23

unten) hat ebenfalls etwas abgenommen und befindet sich bei 26 Å. Die Graftingreaktion hat die Porenradien also nur unwesentlich verändert, was auch mit der, der Gefahr der Doppelkoordination der Quecksilberionen geschuldet (siehe unten), relativ niedrigen Beladung mit funktionellen Gruppen zusammenhängt.

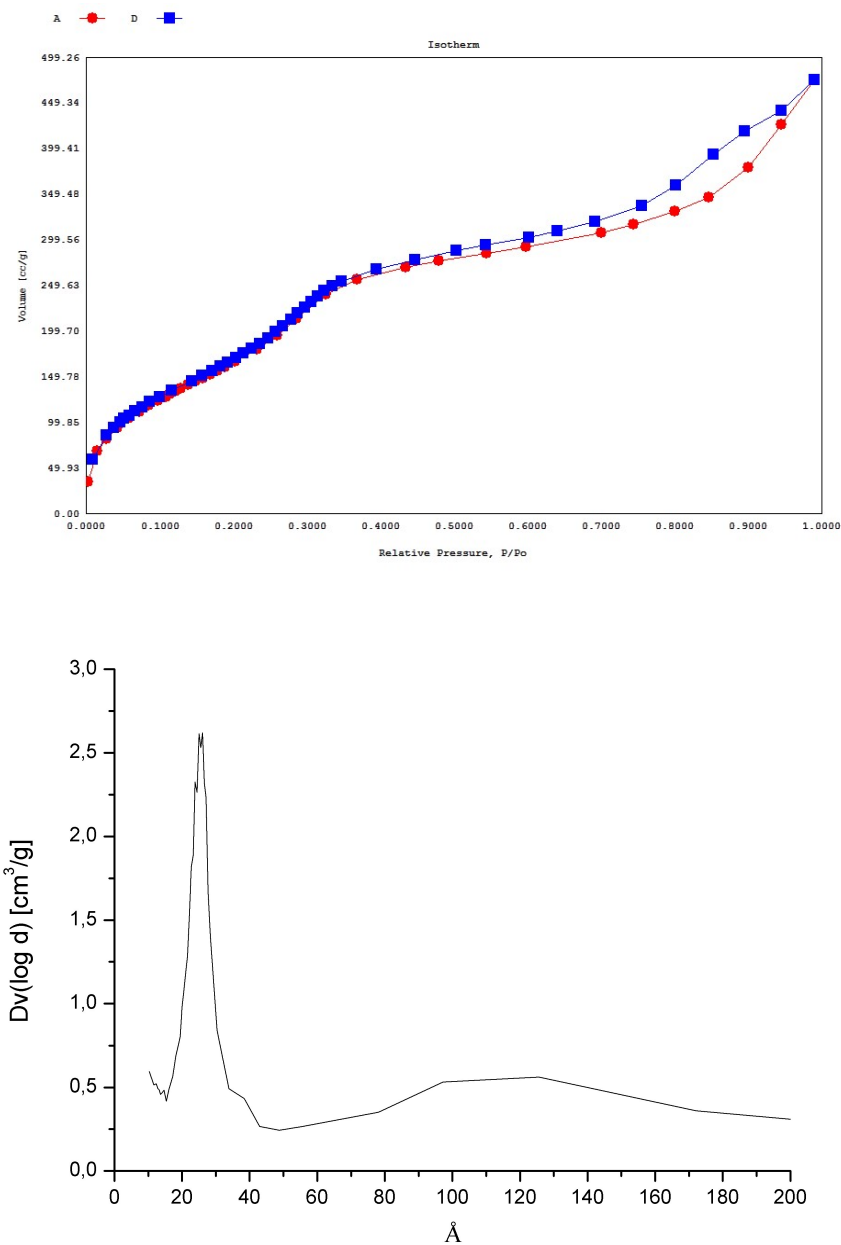


Abb. 3.23: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des PMO-Si-SH.

Im ^{13}C -CP-CP-MAS-NMR-Spektren (Abb. 3.24) erscheint das Hauptsignal der Kohlenstoffatome des Phenylenrings gut sichtbar bei 133.2 ppm mit Seitenbanden bei 220.8 ppm und 45.5 ppm. Drei der weiteren Banden können der eingebauten Mercaptogruppe zugeordnet werden: Das Signal bei 8.5 ppm wird vom C-Atom am Si verursacht, das Signal bei 26.8 ppm gehört zum folgenden C-Atom und das C-Atom mit Resonanz bei 48.2 ppm ist an den Schwefel gebunden. Die zwei restlichen Signale werden von in den Poren verbliebenem Ethanol verursacht: C1 bei 57.8 ppm und C2 bei 15.4 ppm. Die Signale passen gut auf die des einzeln vermessenen 3-Mercaptopropyltrimethoxysilans. Die Signale der Propylengruppe erscheinen bei 8.0 ppm, 27.3 ppm und, überlagert mit denen der Methoxygruppen, 50.2 ppm (Spektrum siehe Seite 63, Abb. 3.32).

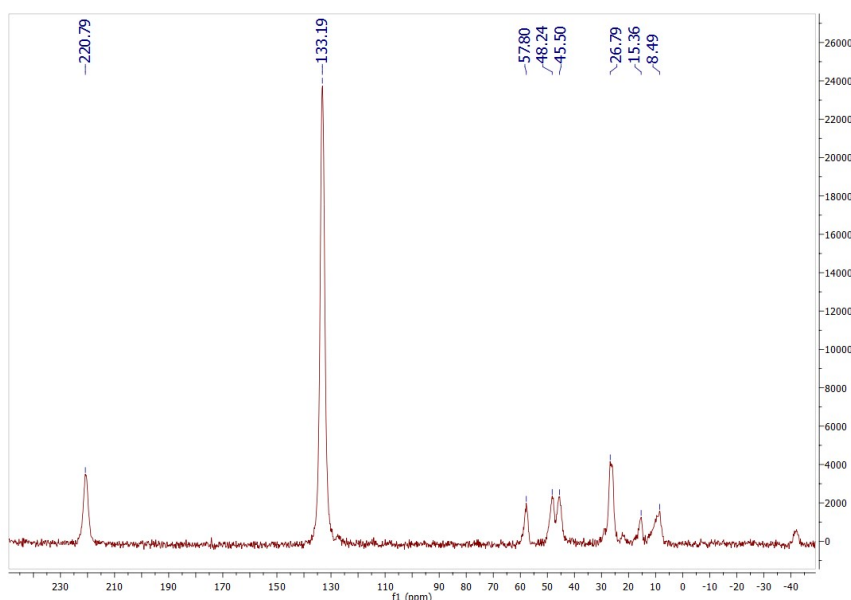


Abb. 3.24: ^{13}C -CP-CP-MAS-NMR-Spektren des PMO-Si-SH.

Das ^{29}Si -CP-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.25) zeigt die Hauptbande der im Gerüst eingebauten und vollständig kondensierten Si-Atome bei -81.94 ppm und die der OH tragenden Si-Atome als Schulter bei -74.65 ppm.

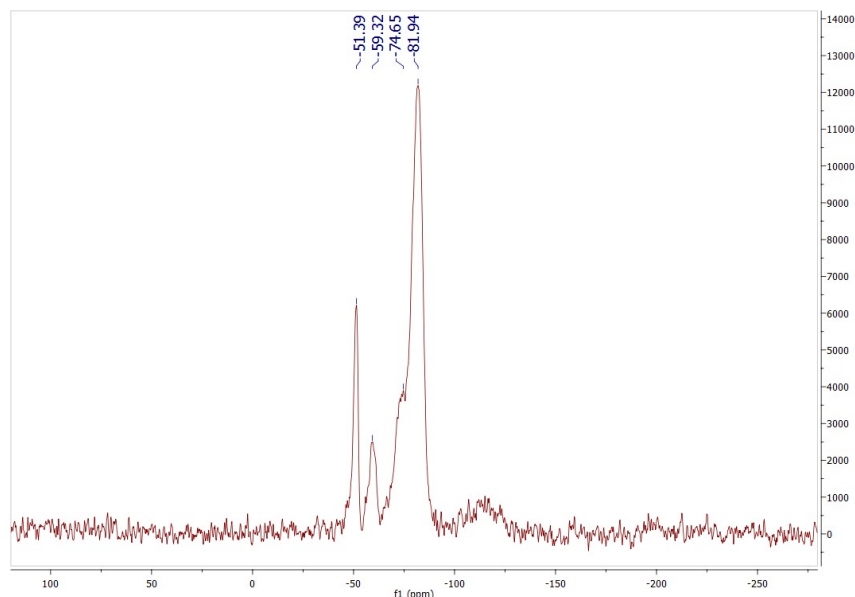


Abb. 3.25: ^{29}Si -CP-CP-MAS-NMR-Spektren des PMO-Si-SH.

Die zwei neuen Signale stammen aus den ins Molekül eingebauten Si-Atomen, die im Gegensatz zu den arylverbrückten Gerüstatomen Alkylketten tragen. Auch hier bieten sich zwei häufig auftretende Fälle der Bindungsknüpfung, das neue Si-Atom kann über eine oder zwei Si-O-Si-Bindungen auf das PMO gegrastet werden (siehe Abb. 3.26). Das Signal bei -59.32 ppm korreliert mit der doppelten, dasjenige bei -51.39 ppm mit der einfachen Anbindung. Die theoretisch ebenfalls mögliche dreifache Anbindung wird in der Praxis nicht realisiert, da die Oberfläche eines Kieselgels nur in seltenen Fällen drei Si-OH-Gruppen in ausreichender Nähe zueinander trägt.

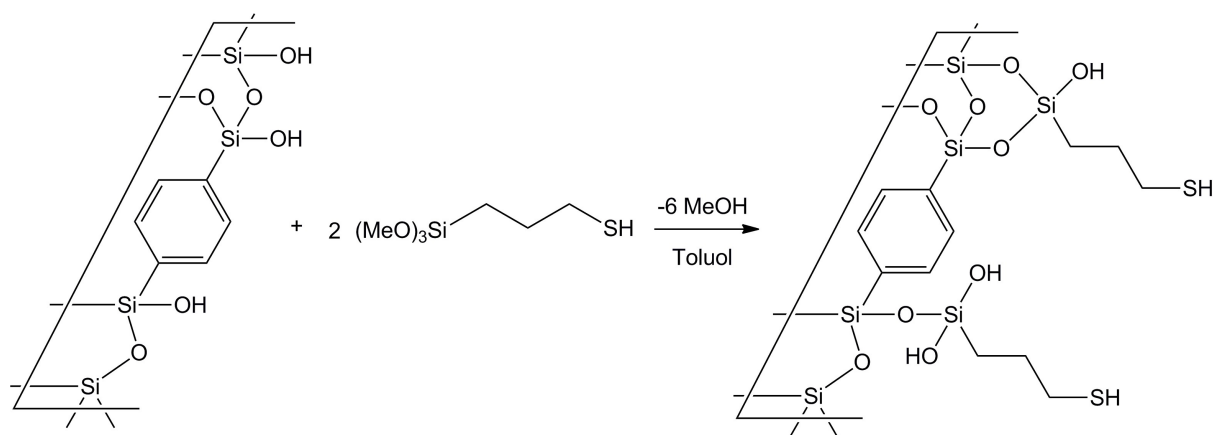


Abb. 3.26: Zwei mögliche Anbindungen aufgepropfter Moleküle am Beispiel von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

3.1.8 Einbringen von Quecksilberacetat in das Mercapto-PMO

Das Mercapto-PMO wurde in Wasser/Ethanol (10:1) suspendiert und mit Quecksilberacetat versetzt (Abb. 3.27). Die leicht gelbe Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Um sicherzugehen, dass in den Poren des PMOs kein nicht kovalent gebundenes Quecksilber zurückblieb, wurde der erhaltene farblose Feststoff mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Wasser erneut suspendiert und weitere 4 h gerührt. Nach anschließender Filtration und Waschen mit insgesamt 1 l Wasser wurde das quecksilberhaltige PMO im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

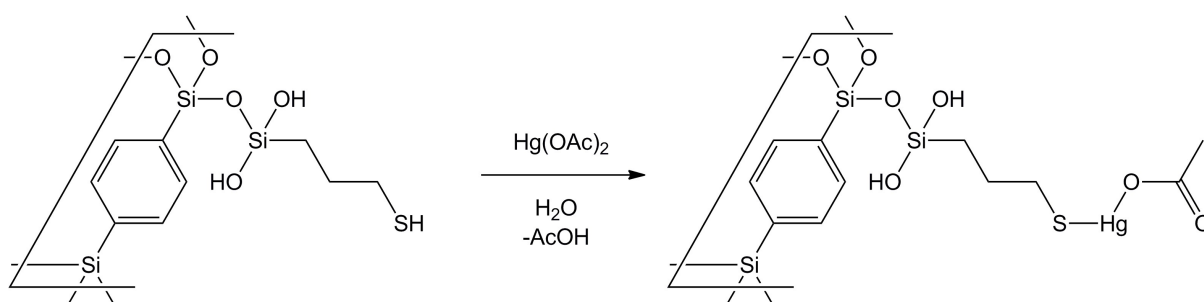


Abb. 3.27: Darstellung des quecksilberhaltigen PMOs PMO-Si-SHgOAc.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung (Abb. 3.28) zeigt, dass sich durch den Einbau des Quecksilbers keine Änderungen in der Struktur des PMOs ergeben haben. Die Reflexe der Mesoporosität sind bei $2\theta = 1.86^\circ$ und 3.38° zu finden, die weiterbestehende Nahordnung der Phenyleneinheiten zeigen die Reflexe bei $2\theta = 11.54^\circ$, 23.30° und 35.38° .

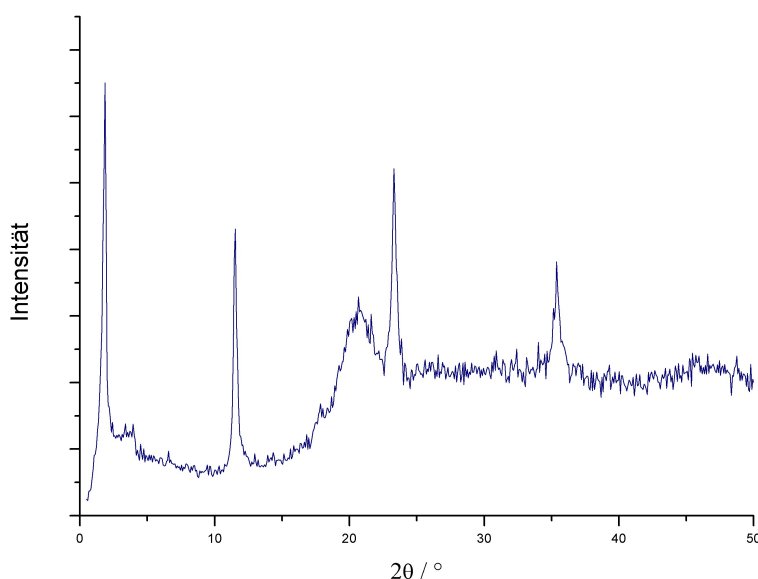


Abb. 3.28: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-SHgOAc im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die thermogravimetrische Untersuchung des mit Quecksilber versetzten PMOs (Abb. 3.29) zeigt relevante Unterschiede zum Vorgänger PMO-Si-SH im Bereich um 180°C . Diese Temperatur stimmt mit der Zersetzungstemperatur von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ zu Quecksilber, Quecksilberoxid, CO und CO_2 ^[82] überein. Der Masseverlust in diesem Bereich von 6.5% lässt sich, unter der Annahme, dass die Zersetzungsprodukte Quecksilber(II)oxid, CO_2 und Wasser sind, zu einer Hg-Beladung des PMOs von 4.9 Massenprozent umrechnen. Der Wasseranteil von 1.5% an der Gesamtmenge, ersichtlich am endothermen Entweichen von Lösungsmittel im Bereich bis 100°C , ist in diesen Wert bereits eingerechnet.

Eine exotherme Spitze im Wärmefluss bei 330°C indiziert die Zersetzung der aufgeproften Propyleneinheit und geht mit einem Masseverlust von 8% einher, die Struktur des PMOs selbst zersetzt sich etwas früher als erwartet schon ab 500°C . Dies ist wahrscheinlich dem Vorhandensein von Fremdatomen, hier Quecksilber, zuzuschreiben, welches für die Zersetzung neue Reaktionswege eröffnet und diese bereits in geringem Maße katalysiert. Der Gesamtmasseverlust liegt mit 40.3% bei einem vergleichbaren Wert wie der des Vorgängers PMO-Si-SH, das zwischenzeitlich gebildete Quecksilber(II)oxid hat hier keinen Einfluss, da es sich bei 500°C ^[83] zusammen mit der Gerüststruktur zersetzt, verdampft und als Gas entweicht.

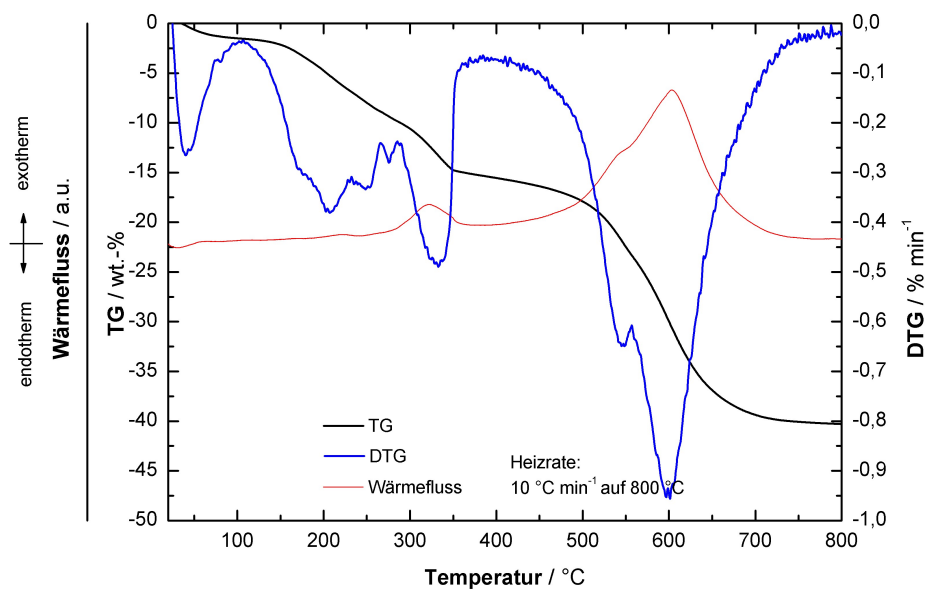


Abb. 3.29: Thermogravimetrische Untersuchung des PMO-Si-SHgOAc.

Aus der Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisotherme (Abb. 3.30a) errechnet sich nach Mehrfachpunkt-BET eine Oberfläche von $570 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein erwarteterweise erneut verringertes totales Porenvolumen von $0.5261 \text{ cm}^3/\text{g}$. Das Maximum der Porenradienverteilung befindet sich bei 28 Å (Abb. 3.30b).

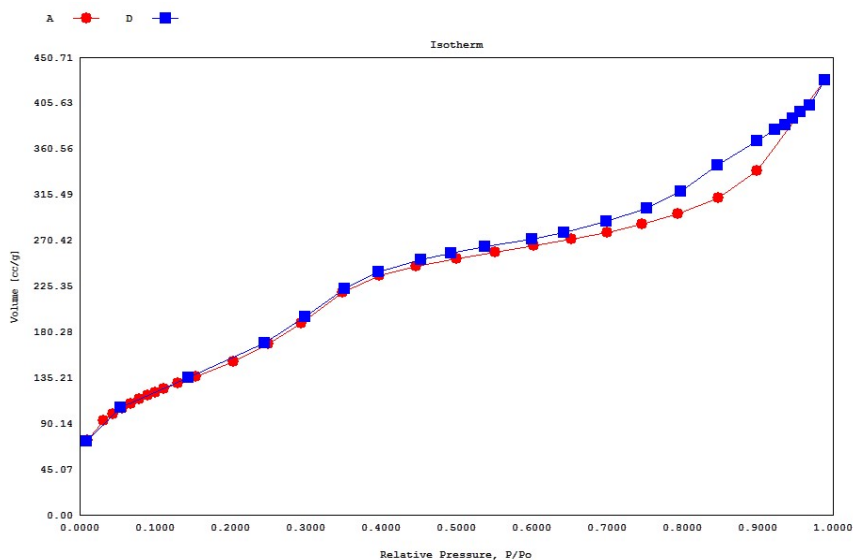


Abb. 3.30a: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme des PMO-Si-SHgOAc.

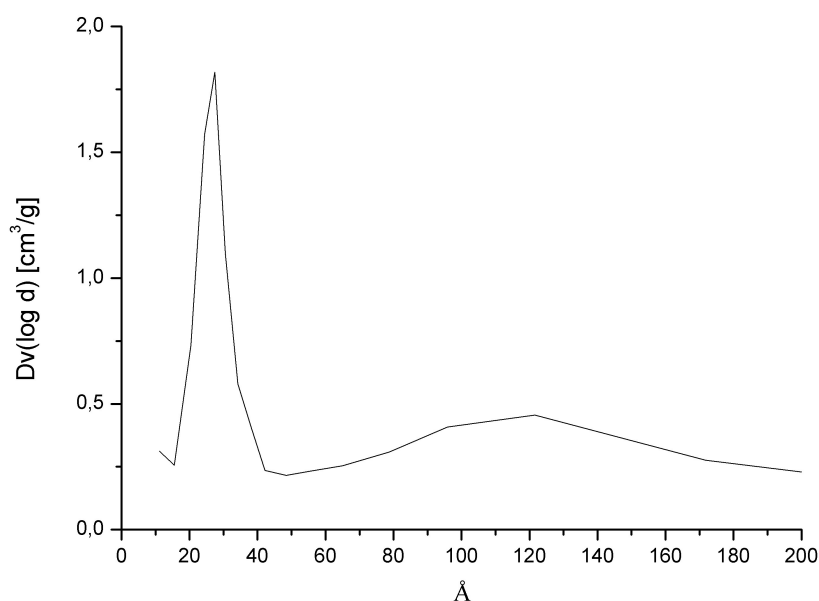


Abb. 3.30b: Porenradienverteilung des PMO-Si-SHgOAc.

Die Festkörper-NMR-Spektren des PMO-Si-SHgOAc zeigen die erwarteten starken Ähnlichkeiten zum Vorläufer PMO-Si-SH. Das größte Signal im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.31) ist das der Ringkohlenstoffatome bei 133.1 ppm, gefolgt von den Seitenbanden erster (220.5 ppm und 45.6 ppm) und zweiter Ordnung (-41.8 ppm). Die zur Propylenkette gehörenden Signale haben sich aufgrund der Anlagerung von Quecksilber an das Schwefelatom verschoben, sie erscheinen bei 11.7 ppm, 22.0 ppm und 35.8 ppm. Die Signale der Acetatgruppe sind nur schwach sichtbar, das C1-Atom verursacht das Signal bei 179.7 ppm, das C2-Atom überlagert mit den Signalen der Propylengruppe und wird im Bereich 20-21 ppm^[84] erwartet.

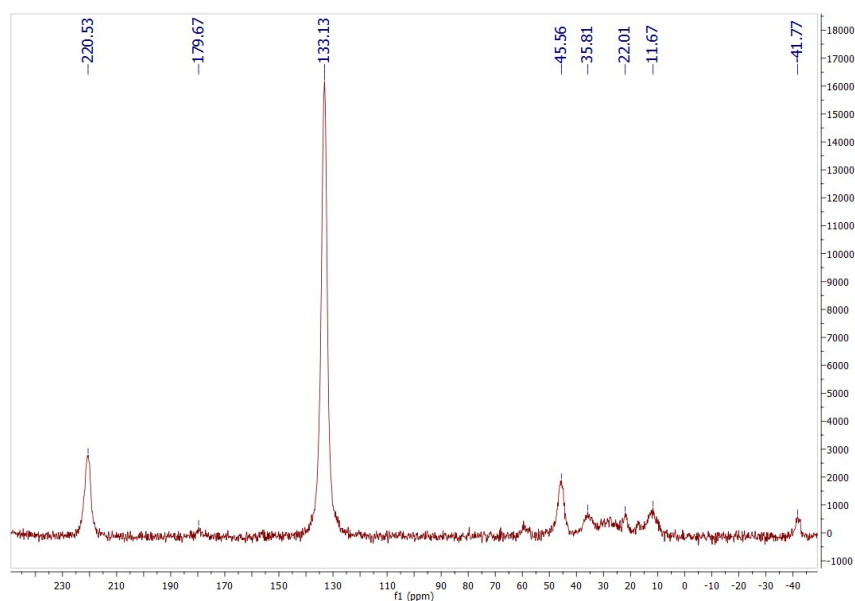


Abb. 3.31: ^{13}C -CP-CP-MAS-NMR von PMO-Si-SHgOAc.

Auch hier passen die Signale zu denen des einzeln vermessenen 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Abb. 3.32) versetzt mit Quecksilberacetat. Die Signale der Propylengruppe erscheinen bei 9.3 ppm, 22.2 ppm und 41.4 ppm, die der Acetatgruppe bei 172.4 ppm und 20.1 ppm.

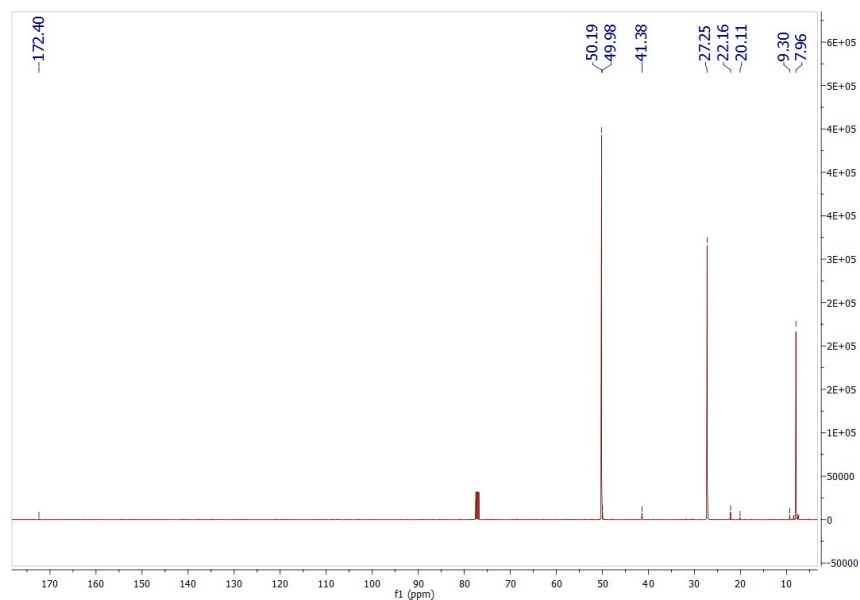


Abb. 3.32: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan mit ca. 5% Acetoxy((3-(trimethoxysilyl)propyl)thio)quecksilber.

Im ^{29}Si -Spektrum (Abb. 3.33) sind die gleichen Signale wie im Vorgänger PMO-Si-SH zu erkennen. Da sich an der chemischen Umgebung der Siliziumatome durch die Anlagerung von Quecksilber nichts geändert hat, deckt sich diese Messung mit den Erwartungen. Die Signale der arylierten Si-Atome erscheinen bei -81.90 ppm (Si vollständig kondensiert) und -72.83 ppm (Si mit einer OH-Gruppe), die der alkylierten bei -59.31 ppm (doppelt angebunden) und -50.07 ppm (einfach angebunden).

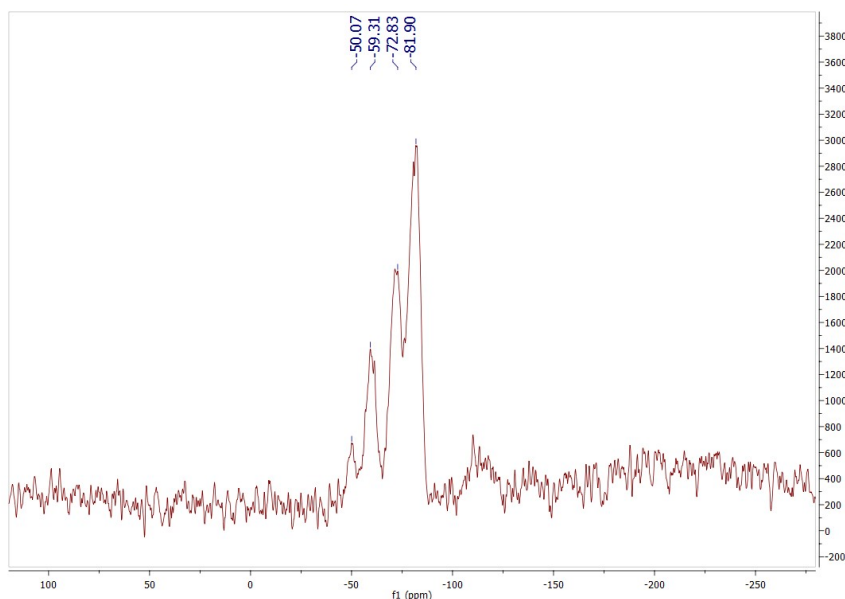


Abb. 3.33: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-SHgOAc.

3.1.9 Grafting von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-Si-NCO

Isocyanate können als Ausgangspunkt für eine Vielzahl an Synthesereaktionen dienen. PMOs mit aufgegrafften Isocyanatgruppen können aufgrund ihrer Reaktivität als Ankerpunkt für weitere Moleküle mit interessanten Funktionalitäten dienen. Primäre und sekundäre Amine bieten sich als Reaktionspartner an und bilden mit der Isocyanatgruppe stabile Harnstoffbrücken aus. Das Verwenden einer Propylengruppe als Verbindung zwischen der zum Graften nötigen Alkoxysilylfunktion und der NCO-Gruppe erlaubt, zusammen mit der später zu bildenden Harnstoffbrücke, dem in das PMO eingebrachte Molekül einen gewissen Bewegungsradius innerhalb der Pore. Bei entsprechend hoher Beladung kann es so zu Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Molekülen kommen.

Unter Schutzatmosphäre wurde zu in Toluol suspendiertem Phenylen-PMO 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan zugetropft und die Mischung für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt (Abb. 3.34.). Das erhaltene farblose Pulver wurde abfiltriert, mit trockenem Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

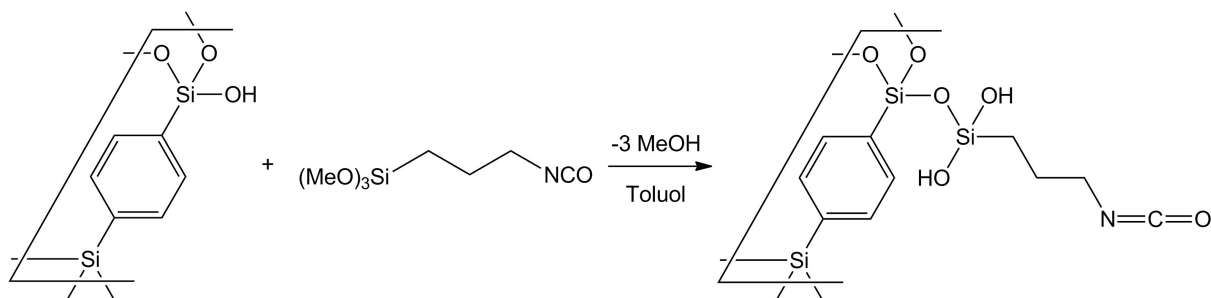


Abb. 3.34: Darstellung des Isocyanato-PMOs PMO-Si-NCO durch Grafting.

In der thermogravimetrischen Untersuchung des PMO-Si-NCO (Abb. 3.35) kann man, neben dem endothermen Verdampfen von Restlösungsmitteln im Temperaturbereich bis 100 °C, sehr gut die zweistufige Zersetzung erkennen. In der ersten Stufe zersetzt sich bei 300 °C exotherm die aufgepfropften Propylenkette mit endständiger Isocyanatfunktion unter einem Masseverlust von 14%, in zweiter Stufe zersetzt sich ab 550 °C ebenfalls exotherm das Gerüst des PMOs. Der Gesamtmasseverlust beträgt, Lösungsmittel ausgenommen, 43.4%.

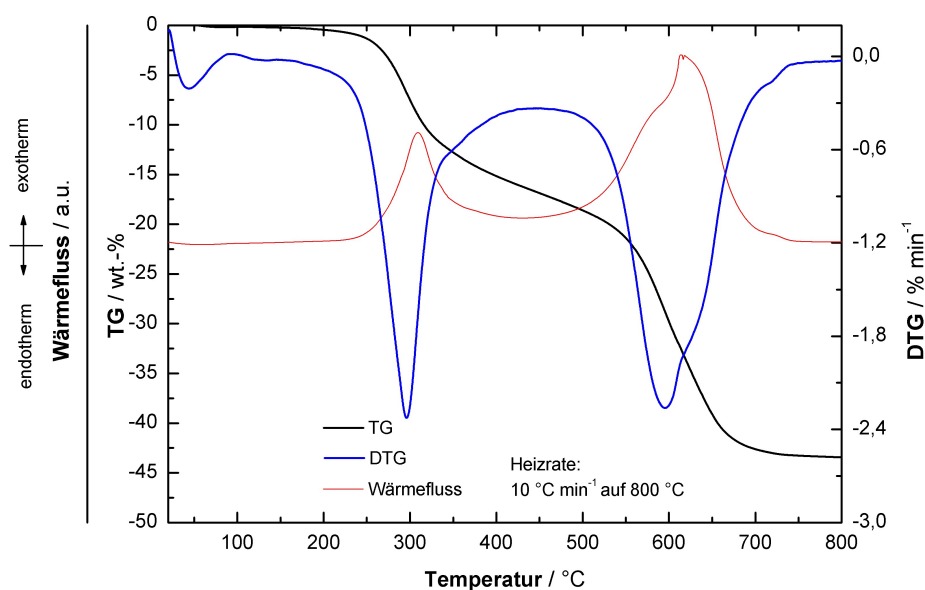


Abb. 3.35: Thermogravimetrische Untersuchung des PMO-Si-NCO.

Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von PMO-Si-NCO (Abb. 3.36) zeigt ein starkes Emissionsmaximum bei 370-380 nm für Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 330 nm. Bei höheren Anregungswellenlängen zeigt sich der Übergang zu zwei weiteren Emissionsmaxima im Bereich von 420 nm und 440 nm. Die Untersuchung der Fluoreszenz des Gerüsts des Isocyanatgruppen-tragenden PMOs liefert einen Basiswert für die folgenden Untersuchungen von Acridon (siehe unten) und die darauf folgende Kombination durch das Einbringen von Acridon in ein PMO mithilfe von Harnstoffbrücken (siehe unten).

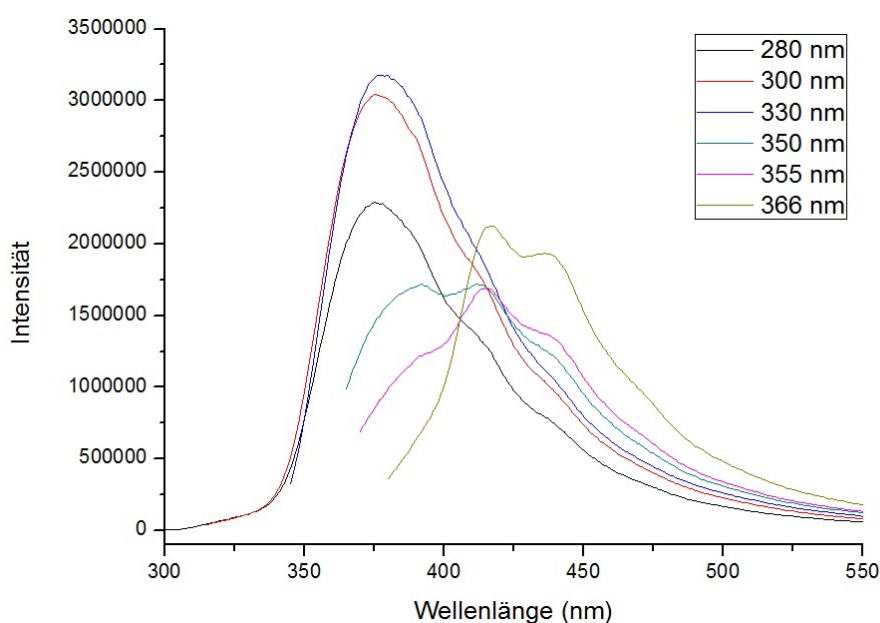


Abb. 3.36: Fluoreszenzspektren von PMO-Si-NCO im Bereich 300-550 nm mit ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 366 nm.

In der pulverdiffraktometrischen Analyse des PMO-Si-NCO (Abb. 3.37) sind unerwarteterweise die Signale für mesoporöse Abstände im Bereich unter 5° abwesend, die der Nahordnung der Phenyleneinheiten aber weiterhin bei $2\theta = 11.26^\circ$, 23.34° und 35.34° vorhanden. Auch das restliche Spektrum hat starke Ähnlichkeiten zum Vorgänger PMO, so dass eine Änderung der Grundstruktur nicht zu vermuten ist. Jedoch hat das Aufbringen der zusätzlichen Propyleneinheiten mit endständiger Isocyanatgruppe per Grafting hier deutlich stärkeren Einfluss auf die Analysen und maskiert durch hohe Beladung das Vorhandensein von Poren im mesoporösen Bereich. Dies wird auch durch die Oberflächen- und Porenanalytik (siehe unten) per Stickstoffadsorption belegt.

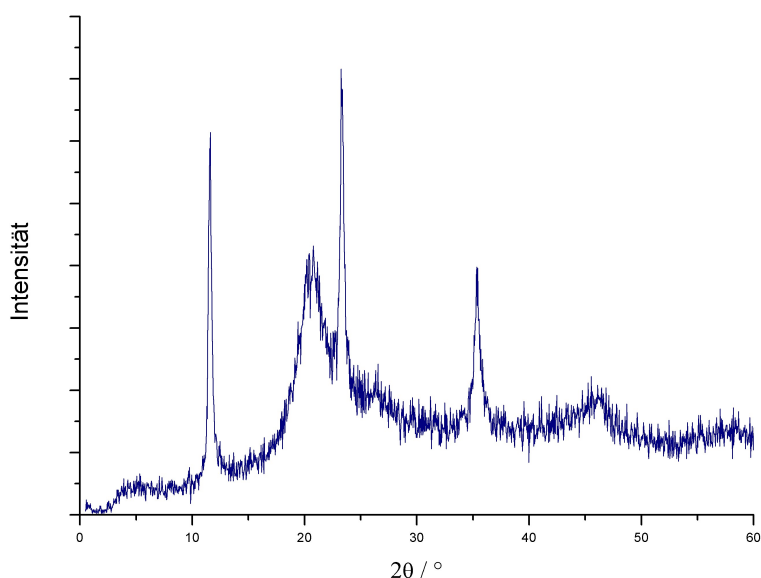


Abb. 3.37: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NCO im Bereich $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

Die Mehrfachpunktanalyse der Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.38 oben) nach BET-Methode ergab für den PMO-Si-NCO mit $412 \text{ m}^2/\text{g}$ einen kleineren Wert für die Oberfläche als erwartet, die Graftingreaktion hat hier eine deutlichere Auswirkung als in vorhergehenden Versuchen. Auch die Porengröße hat mit einem Maximum der Verteilung (Abb. 3.38 unten) bei 23.6 \AA ebenso wie das totale Porenvolumen von $0.3868 \text{ cm}^3/\text{g}$ deutlich abgenommen. Die niedrigen Werte für Oberfläche und Volumen lassen vermuten, dass die Poren nicht leer, bzw. nicht mit nur Restlösungsmittel befüllt sind. Ein in Ethanol unlöslicher Stoff ist hier wahrscheinlich, da ansonsten nach dem abschließenden Waschen nur unwesentliche Mengen an Reststoff in den Poren verblieben wären.

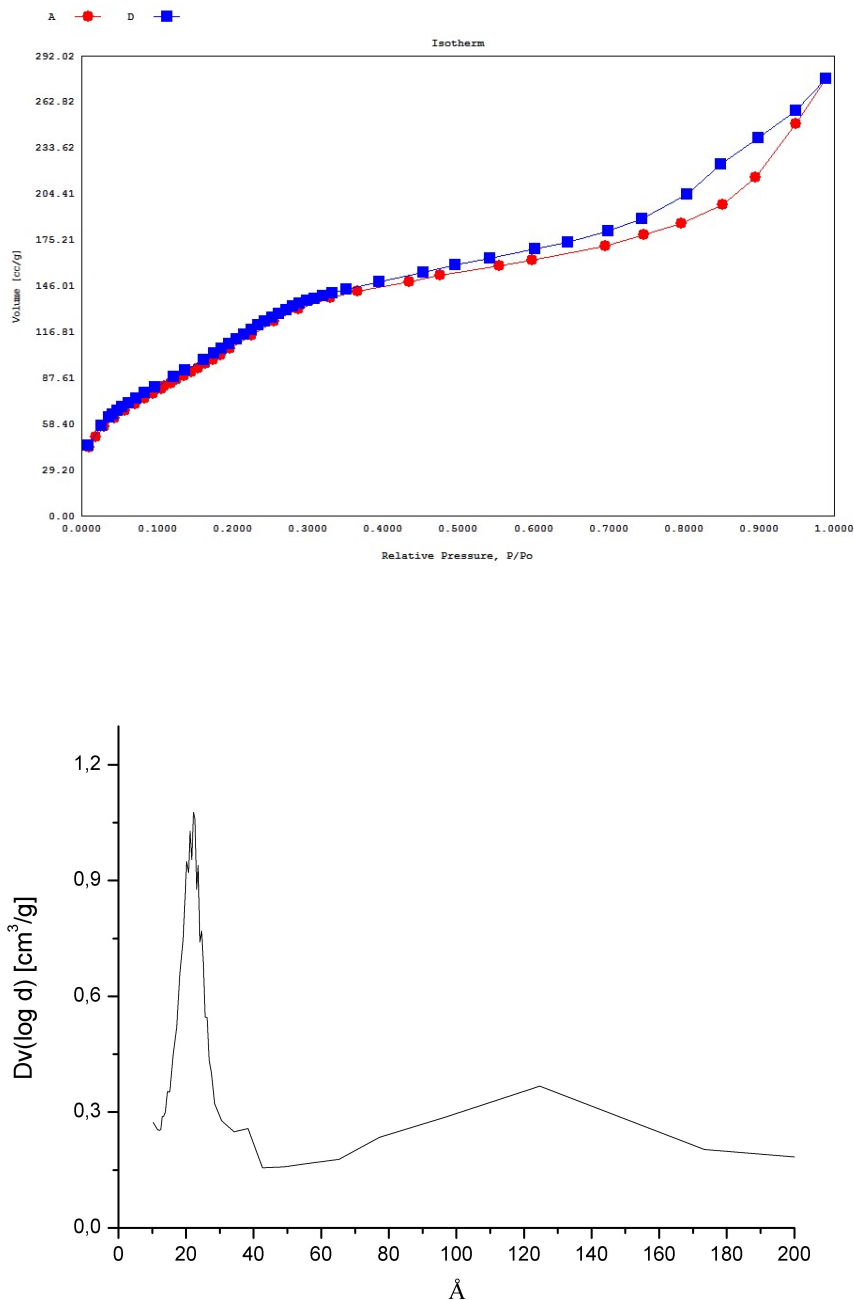


Abb. 3.38: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des PMO-Si-NCO.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.39) zeigt das erwartete, signifikante Signal der Ringkohlenstoff-atome bei 132.7 ppm, sowie die Rotationsseitenbanden bei 220.2 ppm, 45.0 ppm (als Schulter) und, in zweiter Ordnung, -42.4 ppm. Heraus sticht auch das Signal bei 158.3 ppm, das nicht dem Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe zugeordnet werden kann.

Hier wäre ein Signal bei 121 ppm zu erwarten. Statt dessen handelt es sich wahrscheinlich um das Signal einer Carbamatgruppe die sich aus der eingesetzten Isocyanatgruppe und dem zum Waschen des PMOs verwendeten Ethanol gebildet hat.

Die Resonanz der restlichen C-Atome der aufgepfropften Gruppe befinden sich bei 6.7 ppm (C-Atom am Si-Atom), 22.6 ppm (C2-Atom der Propylenkette) und 47.9 ppm (C-Atom in Nachbarschaft zu Isocyanatgruppe). Die Signale bei 15.0 ppm (C2) und 57.0 ppm (C1) stammen von der Überlagerung der Signale von in den Poren verbliebenem Ethanol und den Signalen der Ethoxygruppe des gebildeten Carbamats. Das Signal bei 41.1 ppm stammt vermutlich vom C1-Atom von gebildeten Silylpropylenamingruppen.

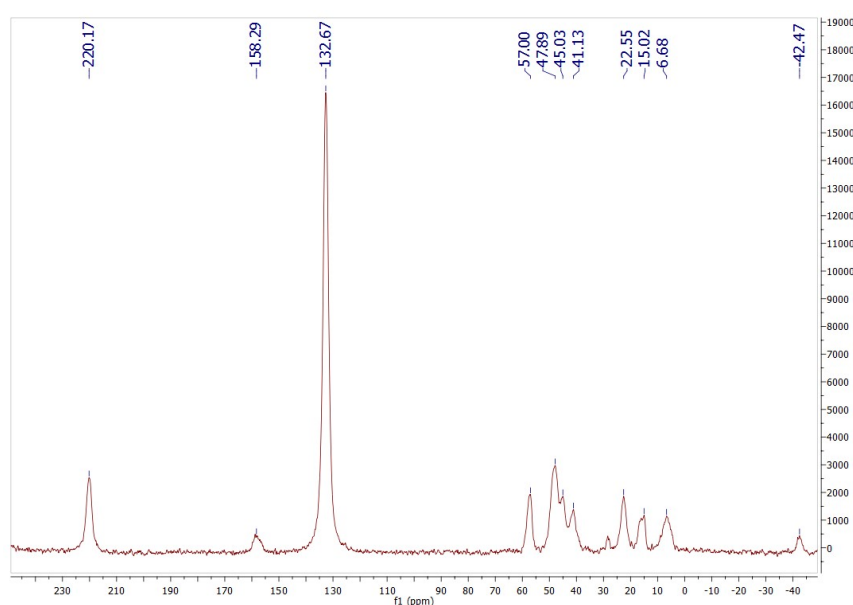


Abb. 3.39: ^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NCO.

Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.40) ist die Hauptbande für vollständig kondensierte Si-Atome bei -83.38 ppm mit der Bande für OH-Gruppen-tragenden Si-Atome als Schulter bei -76.07 ppm zu sehen. Die Si-Atome, mit denen die Propylengruppe aufgegraftet wurde, verursachen die Signale bei -59.11 ppm (doppelt gebunden) und -51.82 ppm (einfach gebunden). Das zusätzliche Signal bei -43.93 ppm lässt sich nicht sicher zuordnen. Es entspricht einem eine Alkylgruppe und drei Hydroxygruppen tragendem Silizium, doch das Vorliegen dieser Spezies in einer Umgebung mit vielen potentiellen Reaktionspartnern ist unwahrscheinlich.

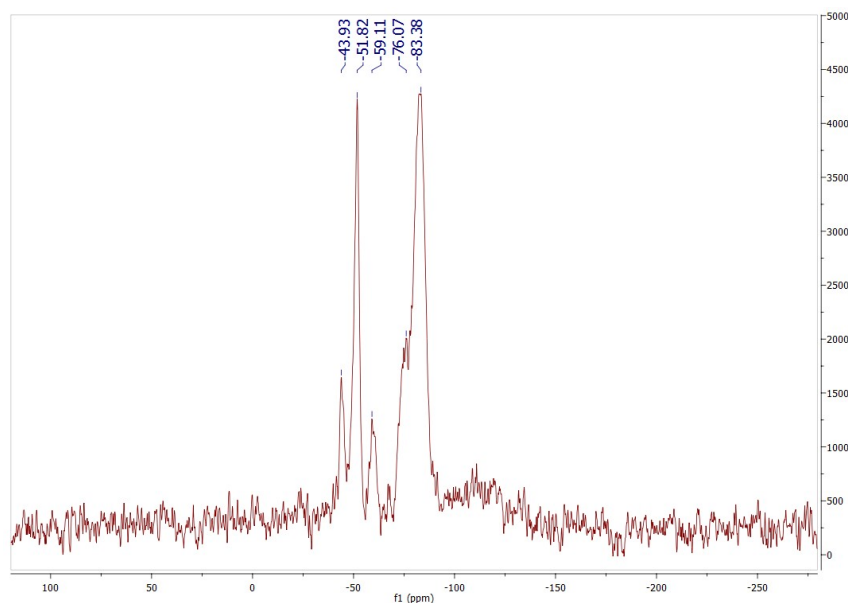


Abb. 3.40: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NCO.

3.1.10 Synthese von Acridin-9(10H)-on (Acridon)

Acridon ist ein extrem stark fluoreszierendes Molekül, das auch in sehr geringer Konzentration unter UV-Licht deutlich sichtbar leuchtet. Es trägt zudem eine sekundäre Aminfunktion, die, zusammen mit einer durch eine Isocyanatfunktion modifizierte Oberfläche, genutzt werden kann um es kovalent auf einem Trägermaterial zu verankern.

Genutzt werden kann Acridon als Indikator für die direkte chemische Umgebung. Lagern z. B. Lewisäuren an das Sauerstoffatom an, ändern sich die Fluoreszenzeigenschaften des Moleküls und können mittels Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen festgestellt werden. Das über ein PMO heterogenisierte Acridon kann nach der Messung einfach über Filtration abgetrennt werden.

Zur Synthese von Acridon wurde nach literaturbekannter Vorschrift^[85] *N*-Phenylanthranilsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 4 h bei 100 °C gerührt (Abb. 3.41). Die gelbe Lösung wurde nach dem Abkühlen vorsichtig in kleinen Portionen in kochendes destilliertes Wasser gegeben und nach vollständiger Zugabe weitere 5 min gerührt. Das ausgefallene gelbe Rohprodukt wurde abfiltriert und in 10%iger Natriumcarbonatlösung aufgeköcht. Nach erneuter Filtration und Trocknen im Ölpumpenvakuum konnte das Produkt in 78%iger Ausbeute erhalten werden.

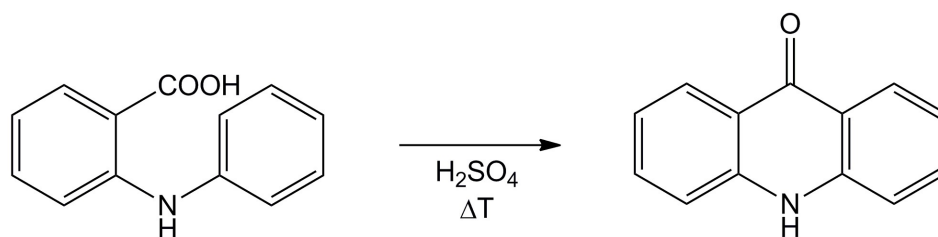


Abb. 3.41: Darstellung von Acridon.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.42) zeigt, dass Acridon erfolgreich gebildet wurde. Auch lässt sich an der Anzahl der Signale die Symmetrie C_{2v} des Moleküls mit der Hauptachse entlang der C=O-Doppelbindung und den Spiegelebenen orthogonal und parallel zur Ringebeine erkennen. Die Signale lassen sich wie folgt zuordnen: N-H: $\delta = 11.75$ ppm, C4,5-H: 8.25-8.23 ppm, C1,8-H: 7.75-7.71 ppm, C3,6-H: 7.56-7.54 ppm, C2,7-H: 7.28-7.24 ppm.

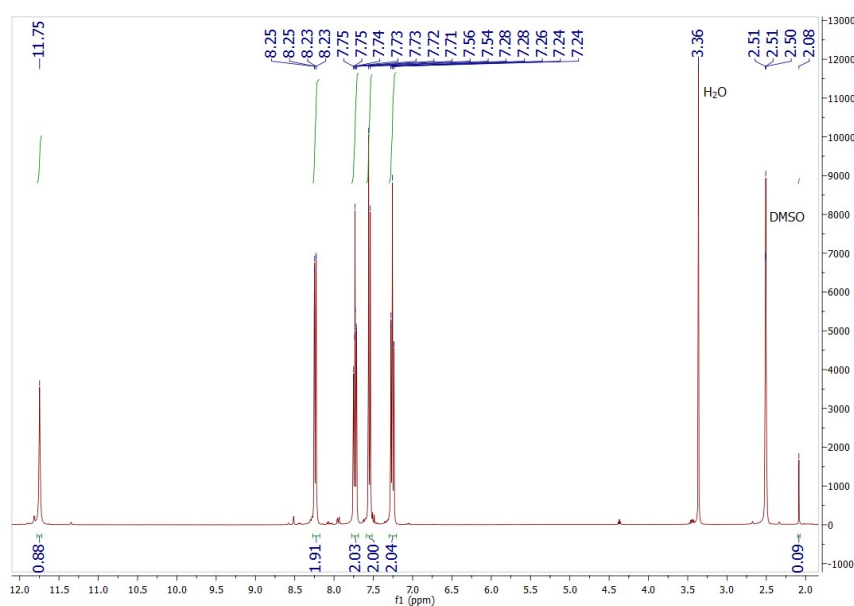


Abb. 3.42: ^1H -NMR-Spektrum von Acridon in $\text{DMSO}-d_6$.

Zum Vergleich mit später synthetisierten acridonhaltigen Kieselgelen wurde ein Pulverdiffraktogramm von Acridon als Feststoff aufgenommen (Abb. 3.43). Zu erkennen sind drei Reflexe mit hoher Intensität bei $2\theta = 24.18^\circ$, 31.78° und 34.02° . Auch auf den Reflex bei $2\theta = 46.26^\circ$ sei an dieser Stelle hingewiesen. Die gute Auflösung der Reflexe und das gute Signal-Rauschen-Verhältnis bestätigen die hohe Kristallinität von Acridon.

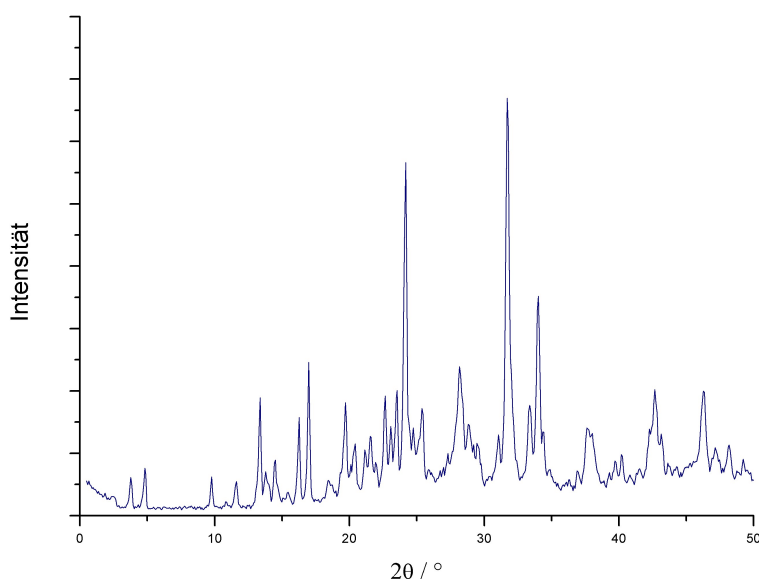


Abb. 3.43: Röntgenbeugungsreflexe von Acridon im Bereich $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

Die Fluoreszenzspektren des Acridons als Feststoff (Abb. 3.44) unterscheiden sich von in Lösung gemessenen Spektren.^[86] Die Emissionen des in Benzol gelösten Acridons sind insgesamt hypsochrom gegenüber denen des Feststoffes verschoben und zeigen sich im Bereich von 26000-21000 Wellenzahlen (385-476 nm) mit Maxima bei 25200 cm^{-1} (397 nm) und 24100 cm^{-1} (415 nm). Der Feststoff emittiert hingegen mit einem eindeutigen und von der Anregungswellenlänge unabhängigen Maximum bei 458 nm und einer Schulter bei 438 nm, lediglich die Intensität nimmt mit steigenden Anregungswellenlängen im Bereich 280-400 nm zu. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Acridonmolekülen im Festkörper verursachen eine stärkere Delokalisierung des π -Elektronensystems, welche dazu führt, dass die benötigte Energie für eine strahlungsbedingte Anregung und daraus folgende Fluoreszenz abnimmt. Somit ist sowohl die Anregungsfrequenz als auch die Emissionsfrequenz rotverschoben, geschieht also bei höheren Wellenlängen.

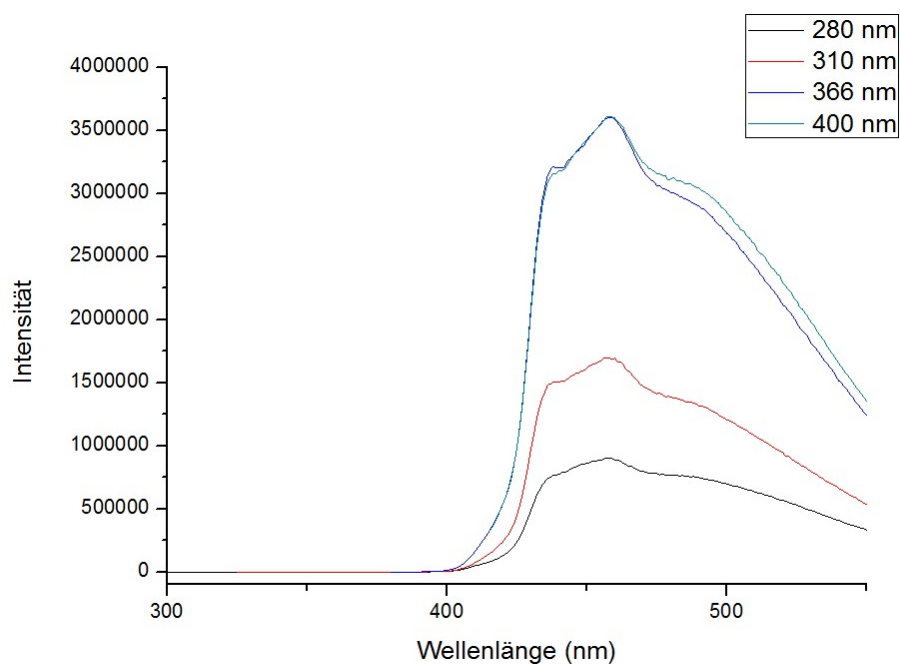


Abb. 3.44: Fluoreszenzspektren von Acridon im Bereich 300-550 nm mit ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 400 nm.

3.1.11 Einbringen von Acridon in das Isocyanato-PMO

Das Isocyanato-PMO PMO-Si-NCO wurde in DMF suspendiert, mit Acridon versetzt und 24 h bei 100 °C gerührt (Abb. 3.45). Die entstandene leicht gelbe Suspension wurde filtriert, der zurückgebliebene Feststoff mehrfach mit DMF/Ethanol 1:3 gewaschen bis das Filtrat keine Fluoreszenz mehr aufwies und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

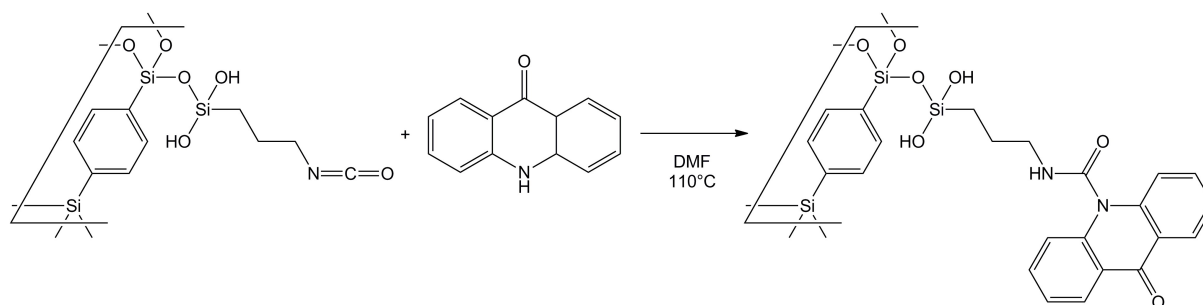


Abb. 3.45: Darstellung des Acridon-tragenden PMOs PMO-Si-NHC(O)-Acr.

Die Fluoreszenzspektren des heterogenisierten Acridons (Abb. 3.46) zeigen eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima gegenüber denen des reinen Acridons im Festkörper von 25 nm auf 433 nm. Die Schulter verschiebt sich ebenfalls hypsochrom, um 18 nm auf 420 nm. Diese Verschiebungen sind allerdings nur bedingt relevant, da sich ein in der Pore eines PMOs heterogenisiertes Acridonmolekül nicht wie im Kristallgitter verhält, sondern eher wie in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst. Zum einen sind die Moleküle je nach Beladungsgrad des PMOs deutlich weiter voneinander getrennt als im Kristallgitter, aber noch viel relevanter fehlt nach Anbindung an eine Isocyanatgruppe durch die Bildung einer Harnstoffbrücke das am Stickstoff positionierte Wasserstoffatom, welches für den Aufbau des Gitters und der daraus resultierenden Delokalisierung des π -Elektronensystems essentiell ist.^[87]

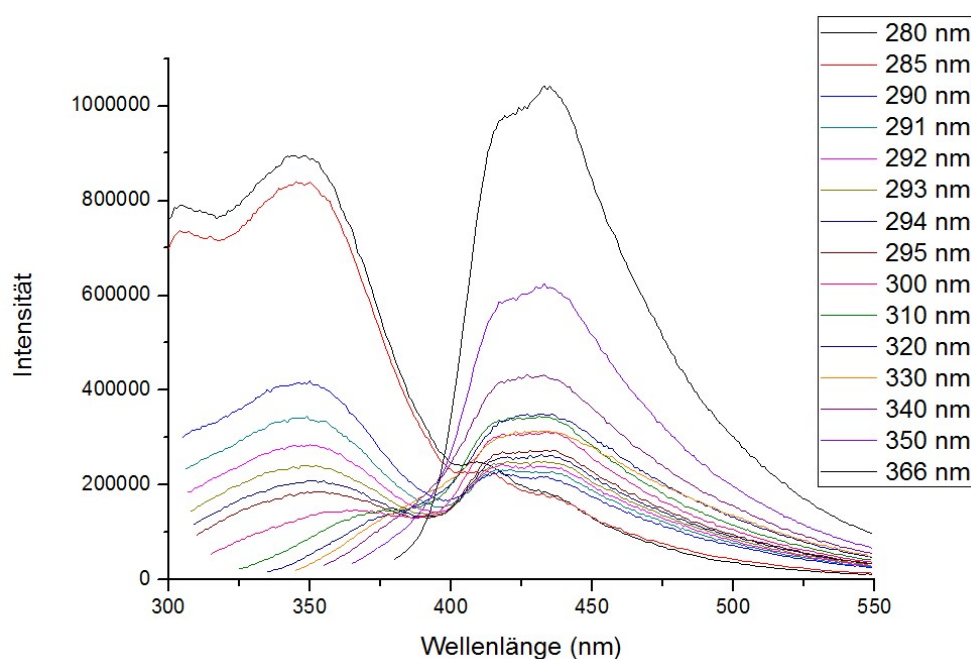


Abb. 3.46: Fluoreszenzspektren des PMO-Si-NHC(O)-Acr im Bereich 300-550 nm mit ausgewählten Anregungswellenlängen zwischen 280 nm und 366 nm.

Im Vergleich zu in Benzol gelöstem Acridon sind die Emissionsmaxima bzw. -schulter des gebundenen Acridons rotverschoben, um 18 nm von 415 nm auf 433 nm und um 23 nm von 397 nm auf 420 nm. Diese Verschiebung ist auf die Erweiterung des π -Elektronensystems der Acridoneinheit um die harnstoffbrückenbildende Isocyanatgruppe des PMOs zurückzuführen, wodurch die benötigte Energie zu Anregung sinkt, und dadurch auch die durch Fluoreszenz

abgegebene Energie. Der Bereich der Emissionsmaxima des PMOs verschiebt sich ebenfalls, um 25-30 nm zu 345-350 nm. Die Emissionsbanden bei Anregungswellenlängen mit niedrigerer Energie sind beim PMO-Si-NHC(O)-Acr nicht mehr erkennbar, sie werden von den Emissionen des Acridons überdeckt.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung von PMO-Si-NHC(O)-Acr (Abb. 3.47) zeigt die Reflexe der Mesoporesität bei $2\theta = 1.86^\circ$ und 3.30° und die der Nahordnung zwischen den Phenyleneinheiten bei $2\theta = 11.54^\circ$, 23.30° und 35.30° . Zusätzliche Reflexe lassen sich bei $2\theta = 31.70^\circ$, 33.94° und 46.26° erkennen und stimmen mit denen des reinen Acridons überein. Auch weitere Reflexe mit niedrigerer Intensität entsprechen denen des Acridons. Der erwartete intensive Reflex bei $2\theta = 24.18^\circ$ überlagert mit dem der Nahordnung der Phenyleneinheiten bei $2\theta = 23.30^\circ$ und ist nicht sichtbar. Das Vorhandensein vieler Reflexe die mit denen des reinen Acridons übereinstimmen legt, trotz gründlichen Waschens, nahe, dass unreaktiertes Acridon in den Poren verblieben ist.

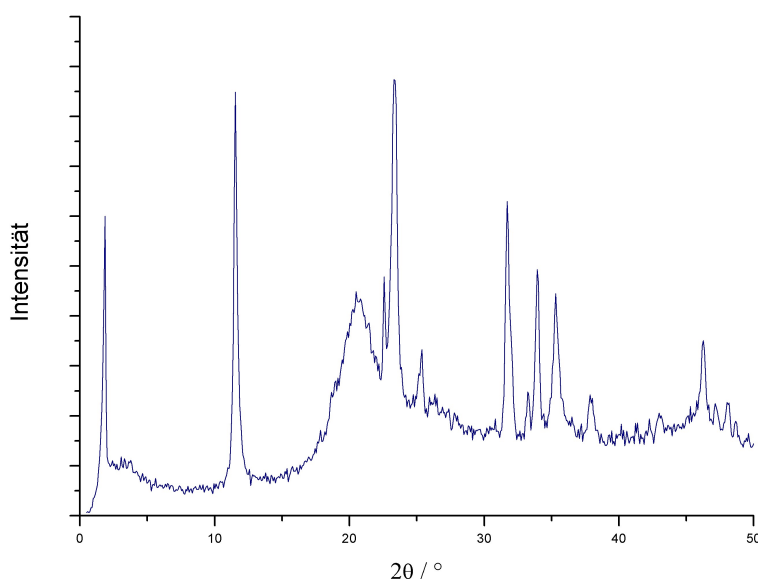


Abb. 3.47: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NHC(O)-Acr im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die Mehrfachpunkt-BET-Analyse der Stickstoffadsorption-Desorption des PMO-Si-NHC(O)-Acr (Abb. 3.48 oben) ergibt eine Oberfläche von $587 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein totales Porenvolumen von $0.5787 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Porenradienverteilung (Abb. 3.48 unten) hat ein Maximum bei 23.3 \AA . Sowohl die Oberfläche als auch das Porenvolumen haben gegenüber

dem Vorgänger PMO-Si-NCO wieder zugenommen, während die Porenradienverteilung gleich geblieben ist. Daher steht zu vermuten, dass nach der Synthese von PMO-Si-NCO untereinander kondensierte Anteile des aufgepfropften 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilans in den Poren verblieben sind und erst nach dem ausgiebigen Waschen des PMOs nach Versetzen mit Acridon herausgewaschen wurden.

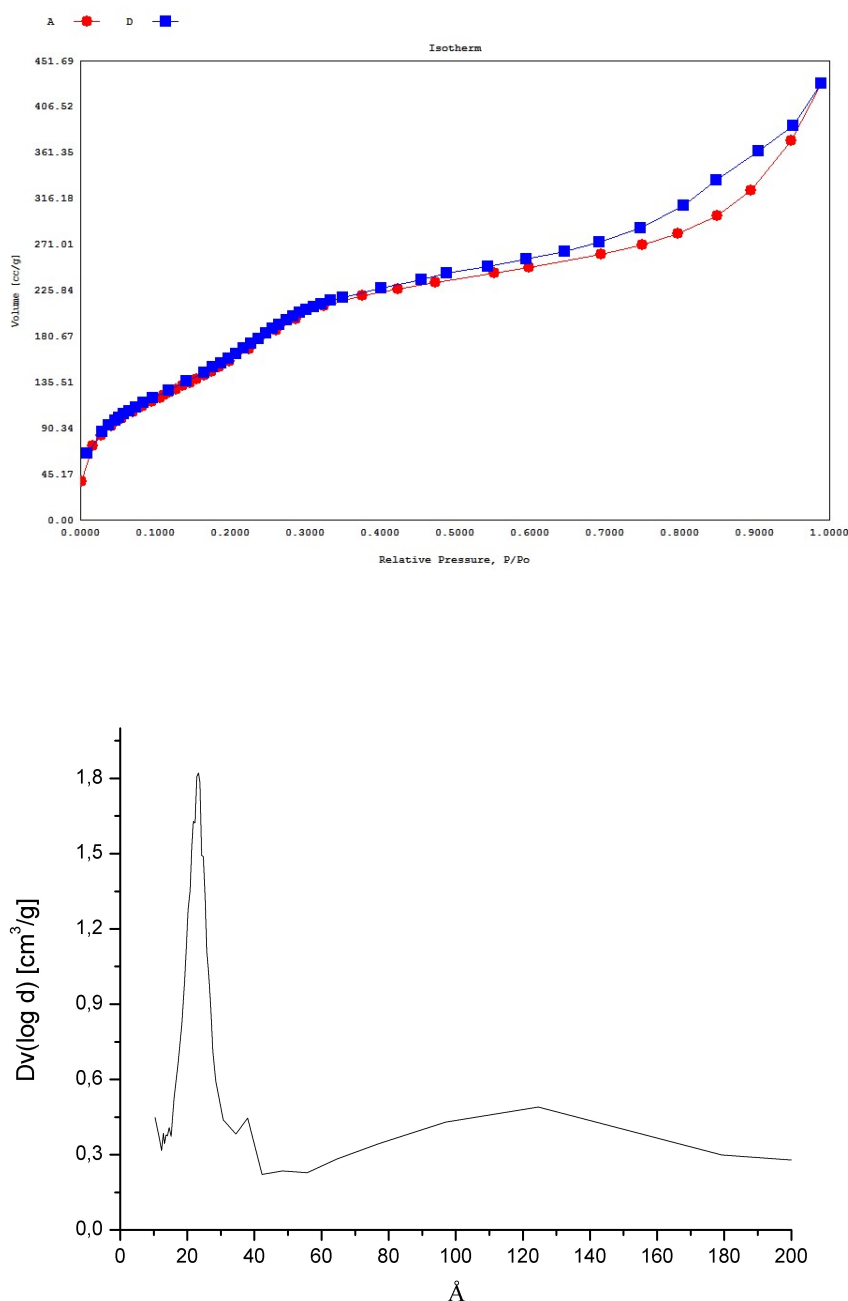


Abb. 3.48: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des PMO-Si-NHC(O)-Acr.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.49) hat sich gegenüber dem Vorgänger PMO-Si-NCO kaum verändert, da alle neu eingeführten Kohlenstoffatome aromatisch sind und dieser Bereich im Festkörper nicht genügend aufgelöst ist. Somit gilt das Hauptsignal bei 132.8 ppm für alle Phenylenkohlenstoffatome und alle neuen Acridonkohlenstoffatome. Die Rotationsseiten-banden befinden sich bei 219.0 ppm, 46.3 ppm und -42.6 ppm. Die Signale der Propylenkette haben sich durch die Änderung der elektronischen Struktur, die mit der Einführung von Acridon einherging verändert. Das direkt am Si gebundene C-Atom wird bei 5.9 ppm gefunden, das C2-Atom der Kette bei 20.6 ppm und das an der neu gebildeten Harnstoffbrücke befindliche bei 40.5 ppm. Das an der Bindung zum Acridon beteiligte, ehemalige Isocyanat-, bzw. Carbamat-C-Atom zeigt ein Signal bei 157.0 ppm. Zur Bildung der Harnstoffbrücke zum Acridon kann hier auch das im vorhergehenden Schritt gebildete Carbamat dienen.^[88] Des weiteren lassen sich Signale von in den Poren befindlichem Ethanol erkennen bei 55.9 ppm und 13.8 ppm. Ebenfalls zum Spülen des PMOs verwendetes DMF verursacht keine Signale, die zurückbleibenden Mengen sind aufgrund der Polarität der Oberfläche innerhalb der Poren zu gering um erkennbare Signale liefern zu können. Die Signale wären bei Verschiebungen von 162 ppm, 36 ppm und 31 ppm zu erwarten.^[89]

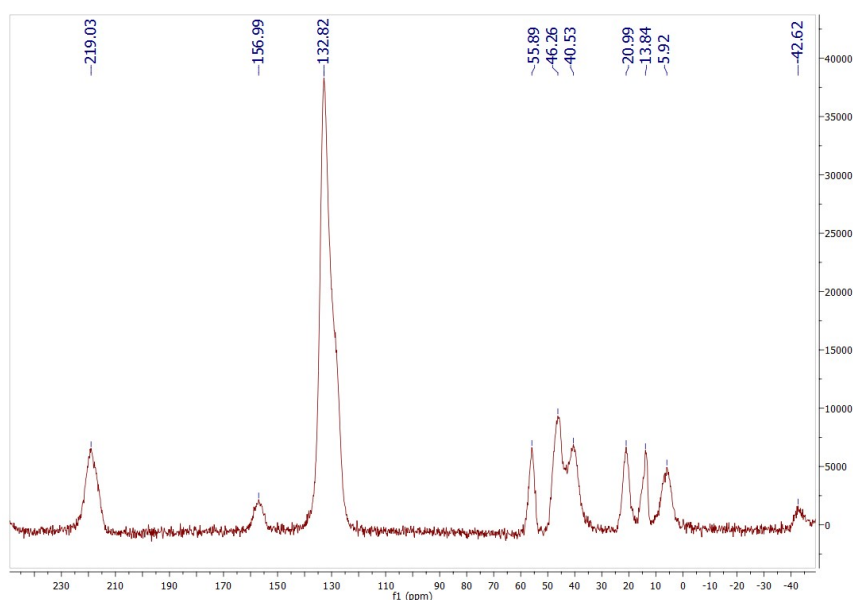


Abb. 3.49: ^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NHC(O)-Acr.

Das ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.50) hat sich um ein Signal verändert. Die vorhandenen Signale sind nur unwesentlich verändert, die Zuordnung bleibt gleich. Die

vollständig kondensierten Gerüst-Si-Atome zeigen eine Verschiebung von -83.06 ppm, die eine weitere OH-Gruppe tragenden Si-Atome eine von -76.60 ppm. Eine Verschiebung von -60.57 ppm zeigen die doppelt angebonden Si-Atome der aufgegrafteten Propylenkette, eine von -52.93 ppm die mit einfacher Anbindung.

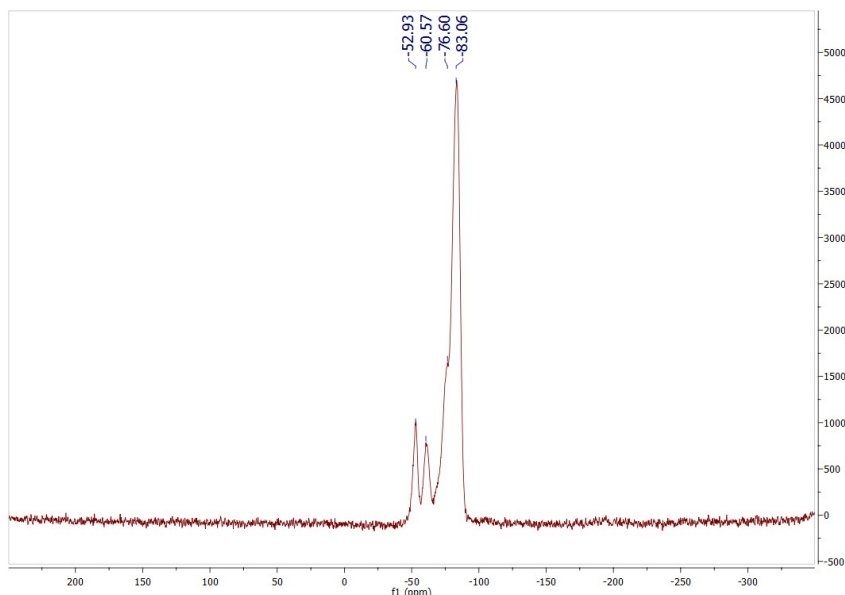


Abb. 3.50: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NHC(O)-Acr.

3.1.12 Synthese des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin

Soll ein Phenylen-PMO für Katalysen genutzt werden, muss eine entsprechende Ankerfunktion in den Poren vorhanden sein, an die katalytisch aktive Substanzen binden können. Der angestrebte Wilkinsonkatalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ist während seiner Katalysezyklen aktiv, indem er eine oder mehrere koordinativ gebundene Triphenylphosphangruppen zeitweise abspaltet und nach Abschluss des Zyklus wieder anbindet. Diese Gleichgewichtsreaktion kann genutzt werden, um vorhandene PPh_3 -Gruppen gegen kovalent an ein PMO gebundene R-PPh_2 -Gruppen auszutauschen. Um das Einstellen eines ungünstigen Gleichgewichts zwischen PPh_3 und R-PPh_2 zu vermeiden und die Anbindung des Katalysators an das PMO zu stärken, können Moleküle mit Chelatfunktionen verwendet werden. Bietet ein aufgegraftetes Molekül zwei R-PPh_2 -Gruppen an, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass der Katalysator in den Poren verbleibt. Auch bleibt er

gleichzeitig katalytisch aktiv, da er pro Zyklus eine der drei Phosphangruppen abspalten kann, ohne vom PMO gelöst zu werden. Die angestrebten Linker *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin und *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin tragen die zum aufgraften auf ein PMO nötigen Trialkoxymethylgruppen auf der einen Seite und die an den Wilkinsonkatalysator bindenden Diphenylphosphangruppen auf der anderen.

Die hier gewählte Syntheseroute wurde anhand der literaturbekannten Reaktivität primärer Amine mit Diphenylphosphin in Anwesenheit von Formaldehyd abgeleitet. Hierbei ist es möglich, dass das Amin mit beiden Wasserstoffatomen eine Phosphinomethylierungsreaktion eingeht.^[90] Analog zu einer Mannich-Reaktion^[91] greift hier das erst primäre, später sekundäre Amin das bei erhöhter Temperatur *in situ* aus Paraformaldehyd gebildeten Formaldehyd nukleophil an und bildet nach Wasserabspaltung ein mesomeriestabilisiertes Carbenium-Iminiumion. Als sehr schwache Säure fungiert hier Diphenylphosphan, das im zweiten Reaktionsschritt als Diphenylphosphidanion mit dem gebildeten Carbenium-Iminiumion zum gewünschten Produkt reagiert. Die Reaktionsbedingungen wurden mit Toluol als Lösungsmittel (trocken und entgast), dem Verzicht auf den Einsatz einer weiteren, stärkeren Säure und dem Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre sehr milde gewählt um das eingesetzte Phosphan möglichst gegen Oxidation zu schützen. Das bei der Mannich-Reaktion freiwerdende Wasser kann nicht vermieden werden, aber durch den Einsatz von Paraformaldehyd konnte auf wässrige Formalin-Lösung verzichtet werden.

Zur Synthese von *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin wurden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem und entgastem Toluol 3-Trimethoxysilylpropanamin, Paraformaldehyd und Diphenylphosphan gemischt (Abb. 3.51). Nach Aufheizen auf 80 °C wurde die Reaktion 1.5 h gerührt, auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und weitere 12 h gerührt. Toluol wurde im Vakuum entfernt und die entstandene gelbe, ölige Suspension eines farblosen Feststoffes zur Fällung von Eduktresten in Diethylether aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das zurückgebliebene farblose Öl im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 42%.

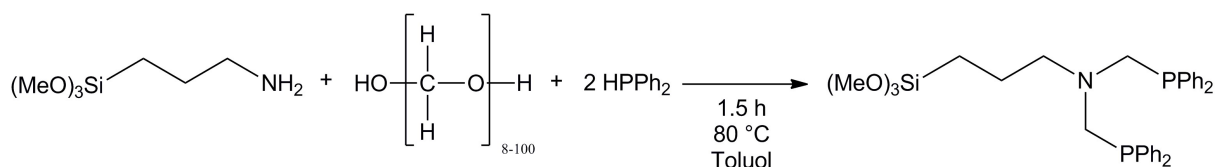


Abb. 3.51: Darstellung des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.52) zeigt, dass das Produkt *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin und weitere Nebenprodukte gebildet wurden. Für die Signalzuordnung wurde das Triplett bei $\delta = 2.86$ ppm, welches von zwei Protonen der Propylenkette in Nachbarschaft zum Stickstoff verursacht wird auf ein Integral von 2 gesetzt. Daraus ergibt sich für die aromatischen Protonen im Bereich 7.28-7.50 ppm ein Integral von 40, doppelt so viel wie für das Produkt erwartet. Auch die restlichen Signale ergeben mehr Integrationsfläche als das Produkt alleine hervorrufen würde. Die Signale bei 0.50 ppm und 1.54 ppm werden von den restlichen Methylenprotonen der Propylenkette verursacht, das Signal bei 3.52 ppm ergibt sich aus der Überlagerung der Signale der zwischen Stickstoff und Phosphor verbrückenden Methylengruppe und den Methoxygruppen am Silicium.

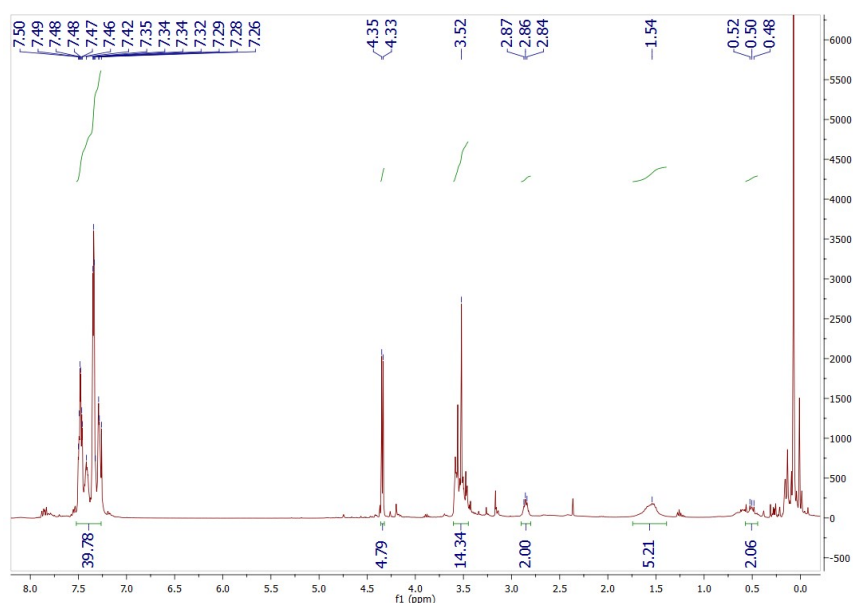


Abb. 3.52: ^1H -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.53) kann man das Produktsignal bei -28.49 ppm erkennen, neben einem weiteren Signal, das nur unwesentlich verschoben bei -28.55 ppm dem monosubstituierten Derivat zugeordnet werden kann. Signale von Phosphanoxiden erscheinen im Bereich 27.6-30.0 ppm.

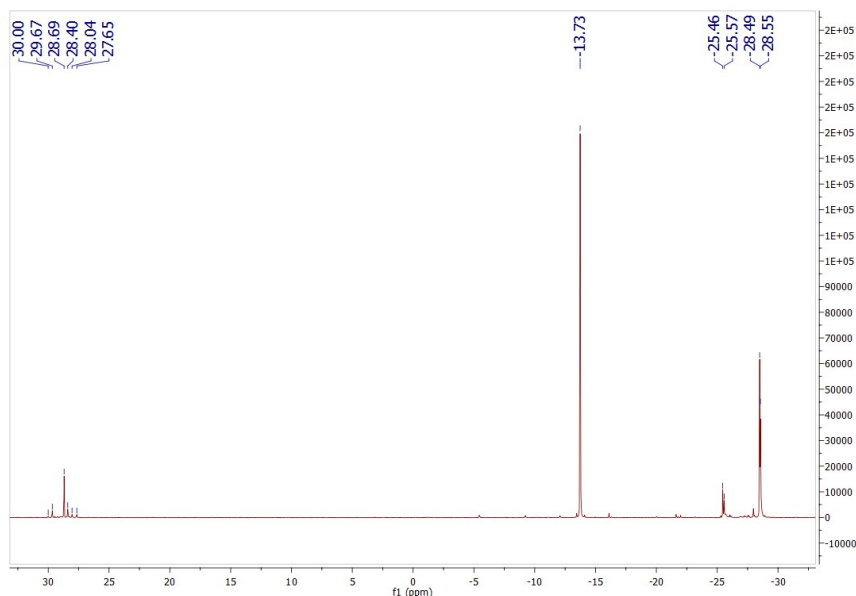


Abb. 3.53: ^{31}P -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin.

Aufgrund der geringen Selektivität der Synthese, die sich über die Hydrolyseempfindlichkeit der Methoxysilylgruppe und deren Reaktion zu Silanoxiden erklären lässt,^[92] wurde die Reaktion mit dem Ethoxysilylderivat des Amins wiederholt.

3.1.13 Synthese des Linkers *N,N*-Bis((diphenylphosphino)methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin

Analog zur Synthese des Methoxysilylderivats wurden zur Synthese von *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin 3-Triethoxysilylpropan-amin, Paraformaldehyd und Diphenylphosphan unter Schutzgas in trockenem und entgastem Toluol vorgelegt (Abb. 3.54). Das Gemisch wurde auf 80 °C erwärmt, für 1.5 h gerührt, auf

Raumtemperatur abgekühlt und weitere 12 h gerührt (Abb. 3.54). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die entstandene Suspension in Diethylether aufgenommen, filtriert, Diethylether aus dem Filtrat wieder entfernt und das ölige Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 44%.

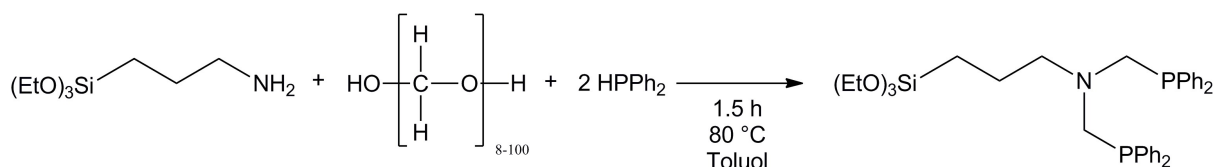


Abb. 3.54: Darstellung des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin.

Die NMR-spektroskopische Analyse (Spektren im Anhang) ergab ähnliche Ergebnisse wie die Synthese des Methoxyderivats. Das Produkt wurde gebildet, allerdings auch eine große Anzahl Nebenprodukte, unter anderem diverse Phosphanoxide.

Eine zweite Variante der oben beschriebenen Reaktion lieferte bessere Ergebnisse, indem das Rohprodukt nach Abkühlen direkt aufgearbeitet und auf das weitere 12-stündige Rühren verzichtet wurde. Nach Entfernen des Toluols wurden mittels Diethylether Eduktreste gefällt und das Produkt durch Filtration gereinigt. Die Ausbeute betrug 37%.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.55) zeigt die zwei getrennten Signale der aromatischen Protonen der Phenylringe am Phosphor als Multipletts bei 7.41-7.45 ppm mit einem Integral von 8 für die mehr ins Tieffeld verschobenen Protonen in 2- und 6-Position und bei 7.29-7.30 ppm mit einem Integral von 12 für die Protonen in 3-, 4- und 5-Position. Die Protonen der Ethoxygruppen verursachen das Quartett bei 3.76-3.81 ppm und das Triplet bei 1.20-1.24 ppm mit jeweiligen Integralen von 6 und 9. Das Signal bei 3.90 ppm mit einem Integral von 4 stammt von den Methylenprotonen zwischen Stickstoff und Phosphor und erscheint aufgrund der Kopplung mit Phosphor als Dublett. Die Signale mit jeweils einem Integral von 2 der verbrückenden Propylenkette sind bei 2.86-2.90 ppm als Triplet den Methylenprotonen am Stickstoff, bei 1.51-1.59 ppm als Multiplett den Methylenprotonen in der Mitte der Kette und bei 0.50-0.54 ppm als Multiplett den Methylenprotonen am Silizium zuzuordnen. Das Molekül erfüllt somit im zeitlichen Mittel die C_{2v} -Symmetrie mit der Hauptdrehachse durch Silicium, Stickstoff und die Mitte des Abstandes der beiden Phosphoratome.

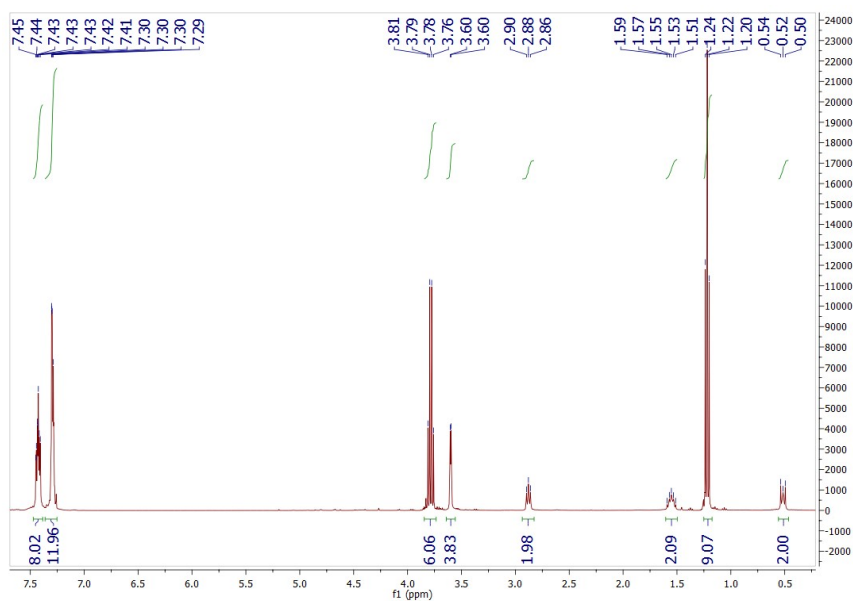


Abb. 3.55: ^1H -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.56) zeigt nur ein Signal bei -28.54 ppm, welches von den beiden chemisch äquivalenten Phosphoratomen im Produkt verursacht wird.

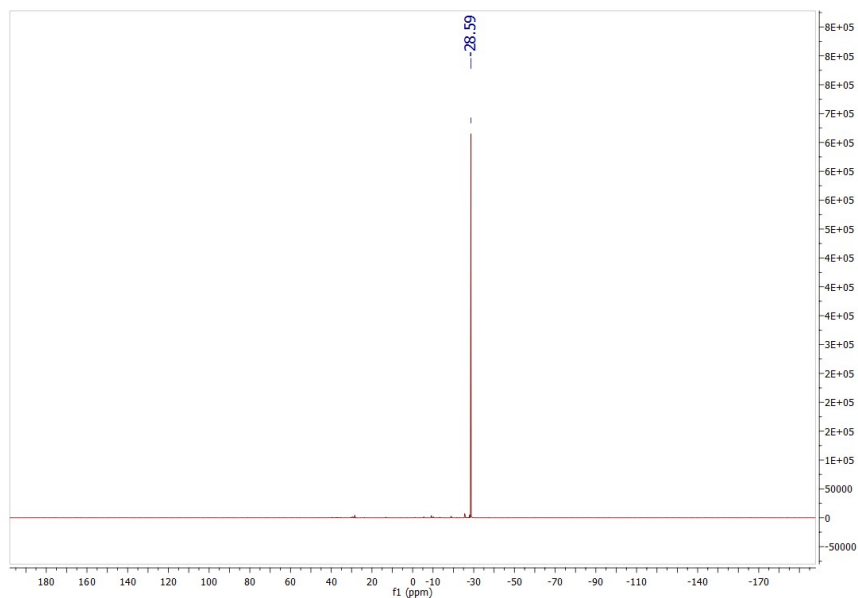


Abb. 3.56: ^{31}P -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino-methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.57) sind alle der aufgrund der Symmetrie erwarteten zehn verschiedenen Signale zu erkennen. Die zwei Signale der Phenylringkohlenstoffatome in *meta*- und *para*- Position zum Phosphor verursachen zusammen die drei Signale im Bereich 128.4-128.5 ppm. Die beiden anderen chemisch nicht äquivalenten C-Atome verursachen die Signale bei 133.1 ppm (*ortho*-C-Atom) und 138.3 ppm (*ipso*-C-Atom). Diese beiden sind durch $^2J_{\text{CP}}$ - bzw. $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungen jeweils zu Dubletts aufgespalten. Das verbrückende Methylenkohlenstoffatom zwischen Phosphor und Stickstoff ergibt wegen der zwei $^1J_{\text{CP}}$ - bzw. $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplungen ein Dublett eines Dubletts bei 58.7 ppm. Die Kohlenstoffatome der Propylenkette ergeben zwei Singulets bei 7.8 ppm und 19.8 ppm und ein durch eine $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplungen entstehendes Triplet bei 59.3 ppm. Die Kohlenstoffatome der Ethoxygruppen verursachen die beiden Singulets bei 18.4 ppm und 58.4 ppm.

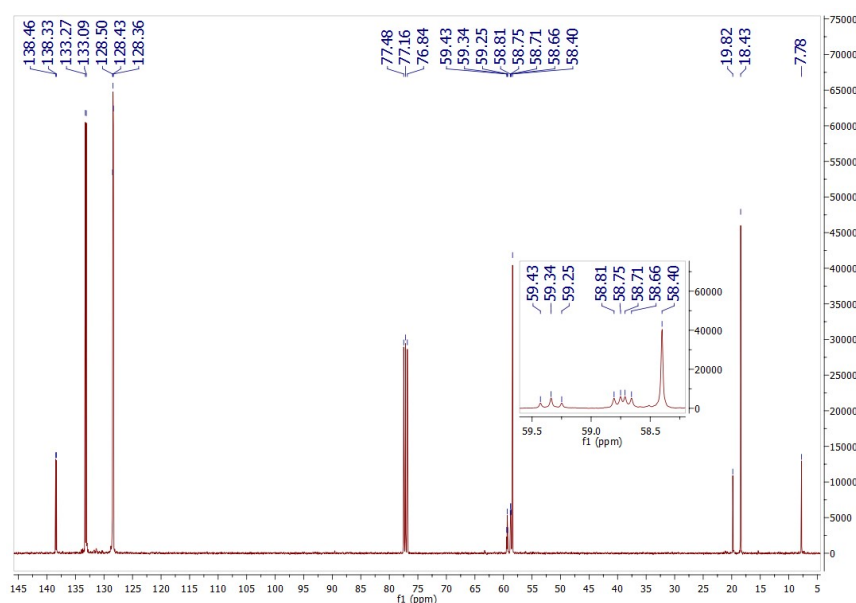


Abb. 3.57: ^{13}C -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis((diphenylphosphino)-methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin.

In einer alternativen Syntheseroute wurde zur Erhöhung der Formaldehydkonzentration bei Zugabe des Amins Paraformaldehyd im Überschuss mit Diphenylphosphan in trockenem und entgastem Methanol vorgelegt und 10 min bei 65 °C gerührt (Abb. 3.58). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine methanolische 3-Triethoxysilylpropanamin-Lösung langsam zugetropft und das Gemisch anschließend 30 min gerührt. Nach Zugabe von Toluol wurde die gelbe Lösung weitere 30 min bei 65 °C gerührt und analog zur vorangegangenen Synthese mit Diethylether aufgearbeitet.

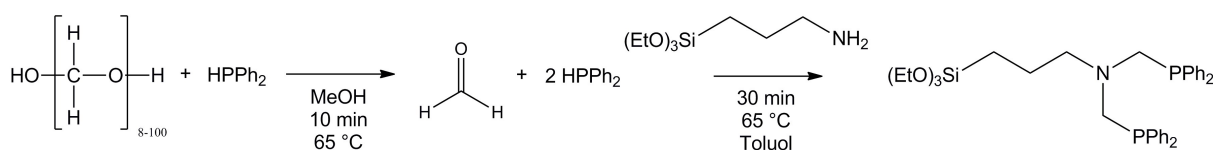


Abb. 3.58: Alternative Darstellung des Linkers *N,N*-Bis((diphenylphosphino)methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin.

Die gemessenen NMR-Spektren (Spektren im Anhang) zeigen, dass das über die alternative Syntheseroute erhaltene Produkt deutlich mehr Verunreinigungen enthält als das bereits dargestellte Produkt. Auf eine weitere Aufreinigung wurde verzichtet und das Produkt verworfen.

3.1.14 Grafting des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin auf Phenylen-PMO

Der Linker *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin wurde unter Schutzatmosphäre in eine Suspension von Phenylen-PMO in trockenem und entgastem Toluol gegeben (Abb. 3.59). Das Gemisch wurde 20 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, im Anschluss heiß filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

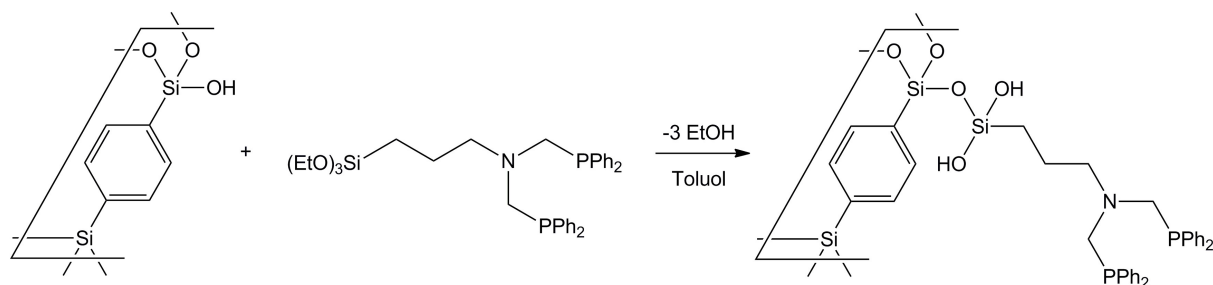


Abb. 3.59: Darstellung des Linker-PMOs PMO-Si-NP₂.

Die thermogravimetrische Analyse des PMO-Si-NP₂ (Abb. 3.60) zeigt keine Auffälligkeiten. Im Bereich um 50 °C tritt aus den Poren verbliebenes Ethanol mit einem Massenanteil von 1.35% aus, im höheren Bereich von 250 °C bis 500 °C zersetzt sich exotherm der aufgepfropfte Linker. Wie in vorangegangenen Fällen auch zersetzt sich ab 550 °C die Struktur des PMOs exotherm. Die Massenabnahme zwischen 100 °C und 800 °C von 39.7% entspricht einer Linkerbeladung von 6.4%. Dieser Wert wird von der Elementalanalyse bestätigt.

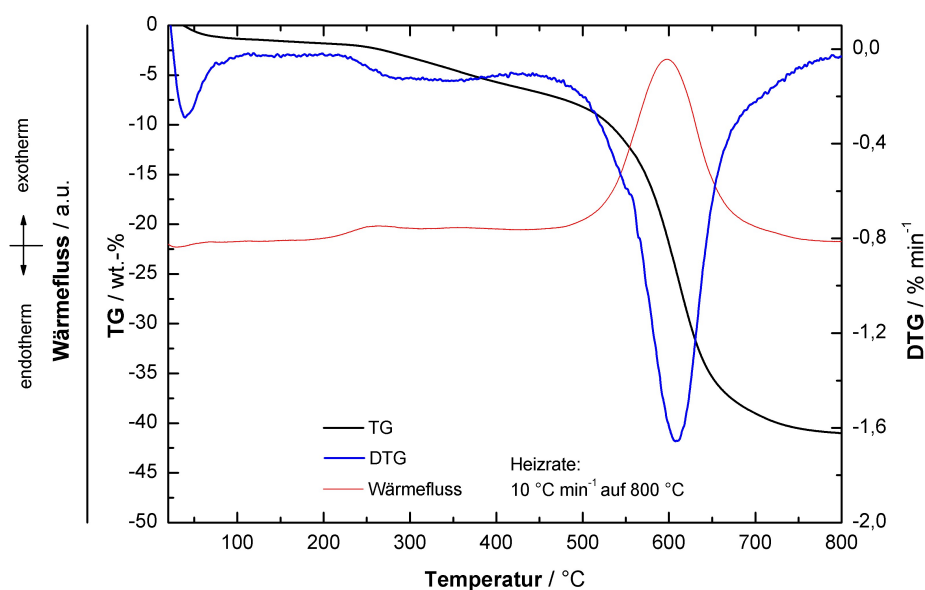


Abb. 3.60: Thermogravimetrische Analyse des Linker-tragenden PMOs PMO-Si-NP₂.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des PMO-Si-NP₂ (Abb. 3.61) zeigt durch die Reflexe bei niedrigen Winkeln ($2\theta = 1.94^\circ$ und 2.50°), dass eine mesoporöse Struktur vorliegt. Die Reflexe bei $2\theta = 11.62^\circ$, 23.38° und 35.38° zeigen die Nahordnung zwischen den Phenyleneinheiten, die die Grundstruktur aufbauen.

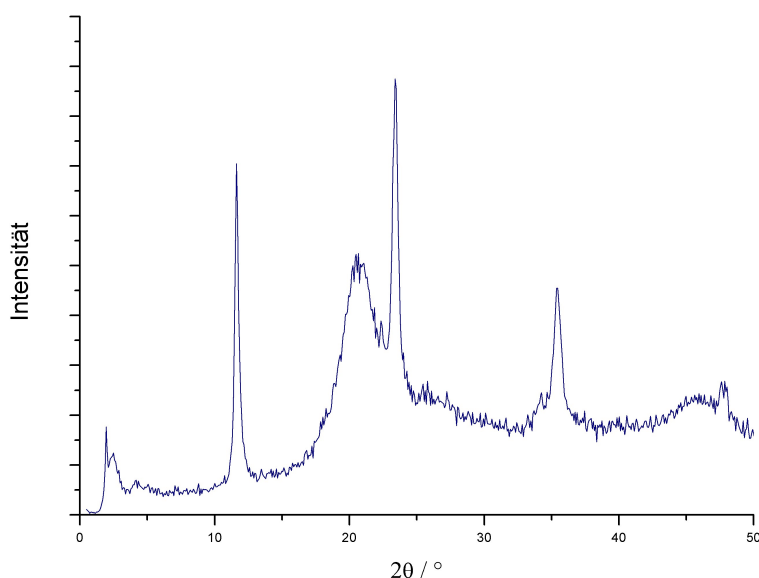


Abb. 3.61: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NP_2 im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.62) zeigt das Signal der Gerüstkohlenstoffatome bei 134.1 ppm mit den Rotationsseitenbanden bei 221.6 ppm, 46.5 ppm und -41.3 ppm. Das kleinere Signal bei 128.3 lässt sich den aromatischen C-Atomen der Diphenylphosphangruppe zuordnen. Die bereits aus vorhergehenden Versuchen zugeordneten Signale bei 16.5 ppm und 58.3 ppm stammen von in den Poren verbliebenem Ethanol. Das restliche Molekül lässt vier weitere Signale für die drei C-Atome der Propylenkette und eins für das C-Atom der verbrückenden Methylengruppe erwarten, aber nur ein weiteres, scharfes Signal bei 57.6 ppm ist im Spektrum zu erkennen. Es lässt sich der verbrückenden Methylengruppe zuordnen. Die restlichen Signale sind aufgrund des niedrigen Masseanteils des Linkers nicht intensiv genug um aus dem Rauschen hervorzutreten.

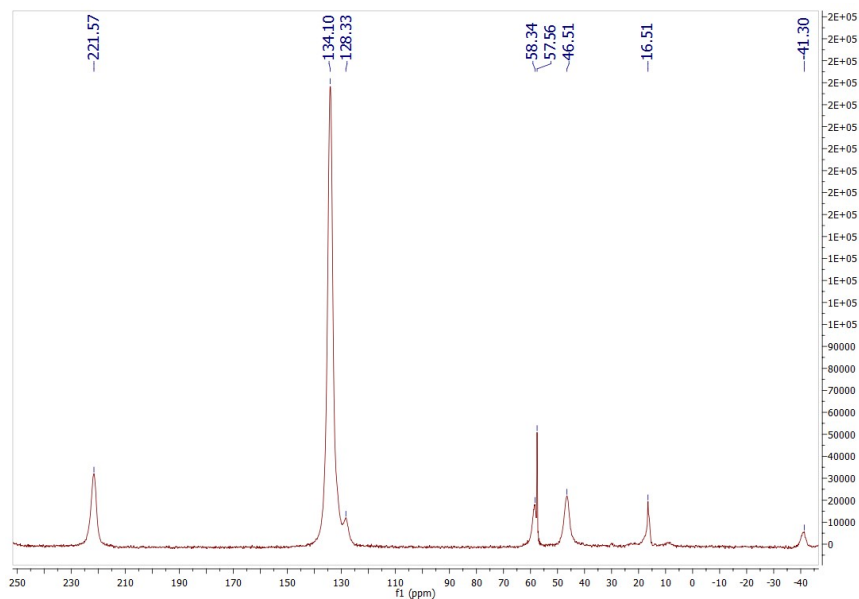


Abb. 3.62: ^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NP₂.

Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.63) kann man die großen Signale der Gerüstsiliciumatome erkennen, einmal vollständig kondensiert bei -83.19 ppm, einmal mit OH-Gruppe bei -74.64 ppm. Auch hier kann man an den geringen Signalstärken die niedrige Beladung mit dem Linker erkennen. Das Signal für doppelt angebundene Siliciumatome lässt sich bei -60.56 ppm erkennen, das Signal für einfach angebundene erscheint nur als schwache Schulter im Bereich um -52 ppm.

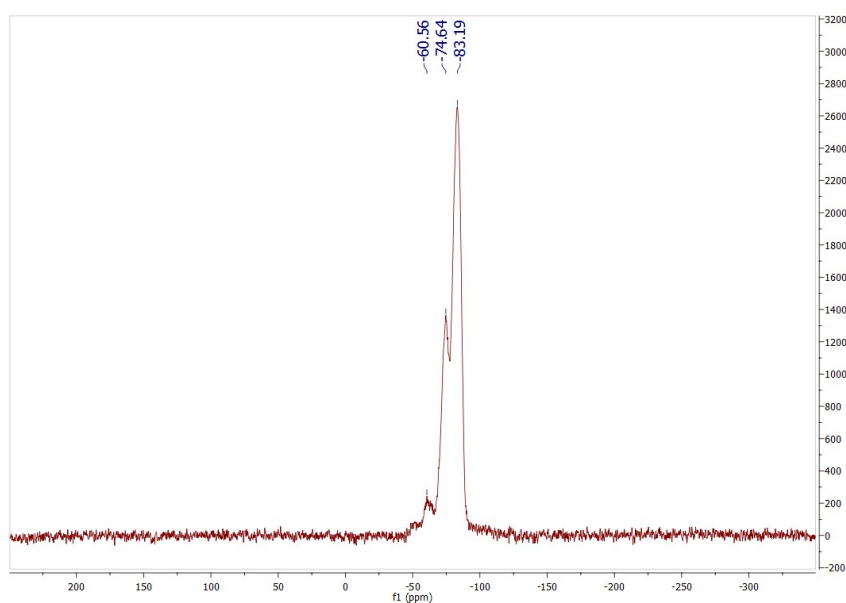


Abb. 3.63: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NP₂.

Im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.64) sind drei Signale sichtbar, jedoch kommt es auch hier aufgrund des niedrigen Massenanteils zu einem sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Das Signal für freie Diphenylphosphangruppen erscheint im Festkörper bei -29.57 ppm. Ein Teil der Gruppen ist während der Graftingreaktion bereits oxidiert, das Signal für das Diphenylphosphanoxid erscheint im Spektrum bei 26.51 ppm. Das Signal bei 79.66 ppm stammt wahrscheinlich von gebildetem Diphenylphosphinit $\text{Ph}_2\text{P-O-Si}^{[93]}$.

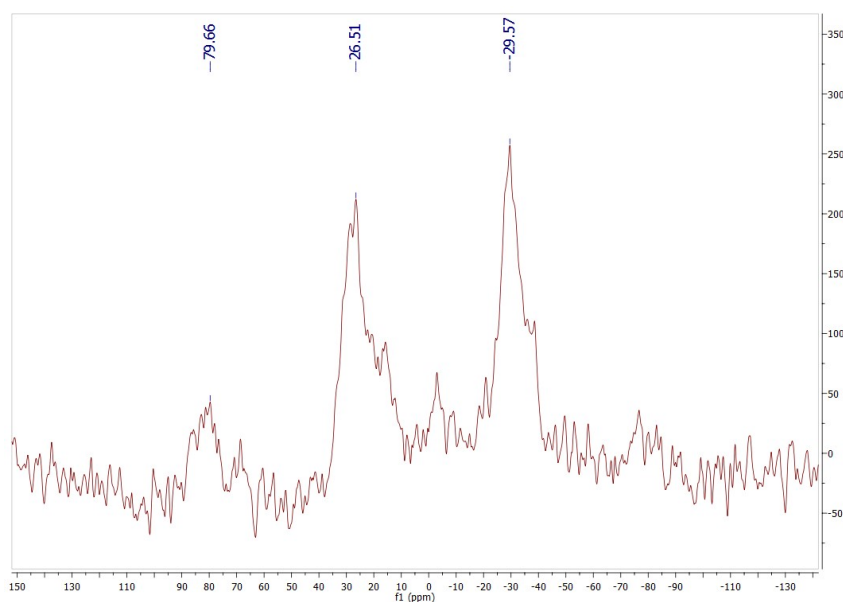


Abb. 3.64: ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von PMO-Si-NP_2 .

Die Mehrfachpunkt BET Auswertung der Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.65 oben) ergab eine Oberfläche von $651 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein totales Porenvolumen von $0.5503 \text{ cm}^3/\text{g}$. Es ergaben sich durch das aufgrafen des Linker keine großen Veränderungen. Das Maximum der Porenradienverteilung (Abb. 3.65 unten) hat stark abgenommen und liegt bei 20.58 \AA .

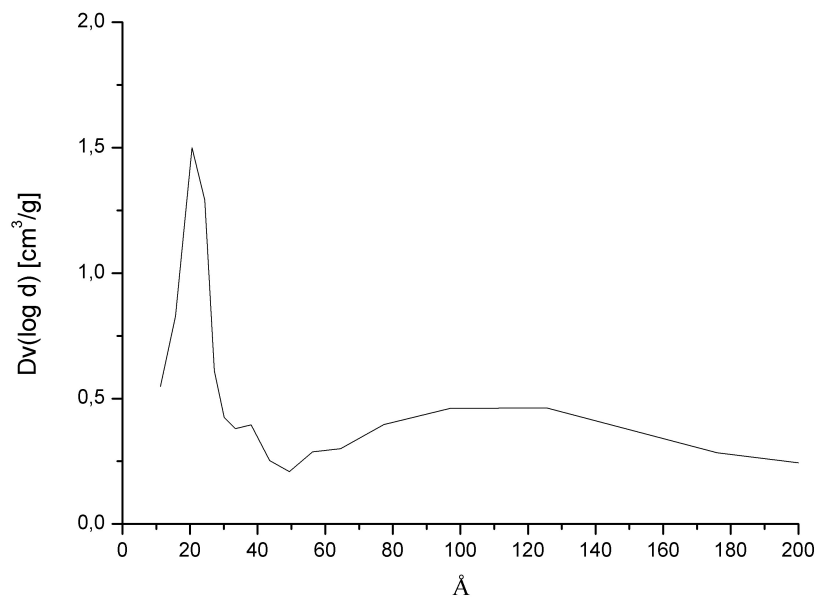
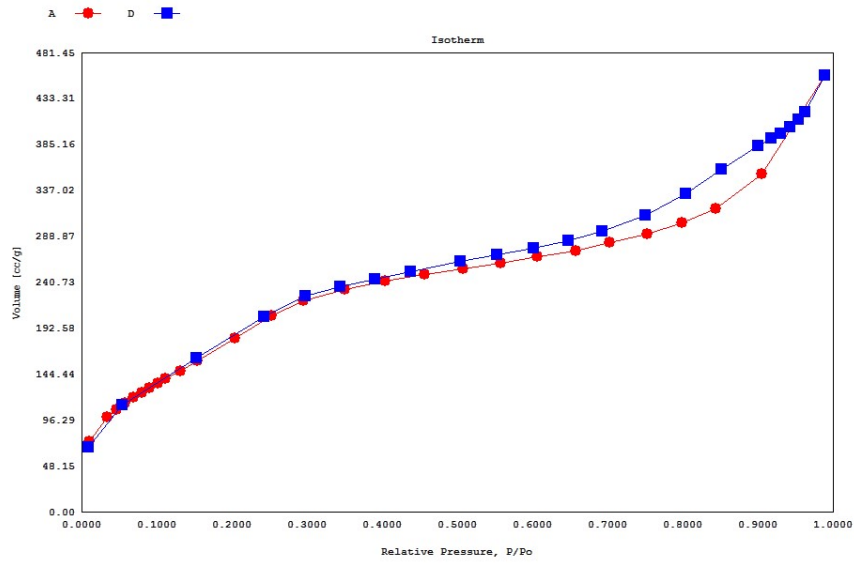


Abb. 3.65: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des PMO-Si-NP₂.

3.1.15 Einbringen des Wilkinson-Katalysators Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) in PMO-Si-NP₂

Um zwei der drei Triphenylphosphangruppen des Wilkinsonkatalysators gegen die auf das PMO aufgebrachten Diphenylphosphangruppen auszutauschen wurde eine lange Reaktionszeit gewählt da das sich einstellende Gleichgewicht das gewünschte Produkt bevorzugt. Die freien Triphenylphosphangruppen werden nach Abschluss des Austauschs mit der Reaktionslösung abgetrennt und stehen somit für eine eventuelle Rückreaktion bei Einsatz des Katalysators nicht mehr zu Verfügung.

Unter Schutzatmosphäre wurde PMO-Si-NP₂ in trockenem und entgastem Benzol suspendiert und 0.5 h gerührt (Abb. 3.66). Der Katalysator wurde zugegeben und die Suspension 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, anschließendem Waschen mit Diethylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum konnte der Katalysator-PMO PMO-Si-NP₂-Rh als leicht gelbes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

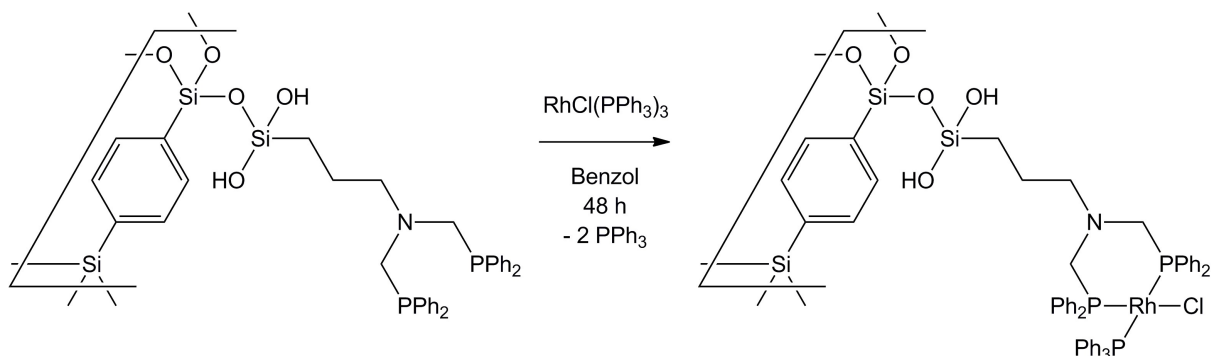


Abb. 3.66: Darstellung des Katalysator-PMOs PMO-Si-NP₂-Rh.

Die Pulverdiffraktometrie (Abb. 3.67) zeigt das Vorhandensein der mesoporösen PMO Grundstruktur und der Nahordnung zwischen den Phenyleneinheiten. Die relevanten Reflexe befinden sich in den Spektren bei $2\theta = 1.86^\circ, 11.54^\circ, 23.3^\circ, 35.3^\circ$.

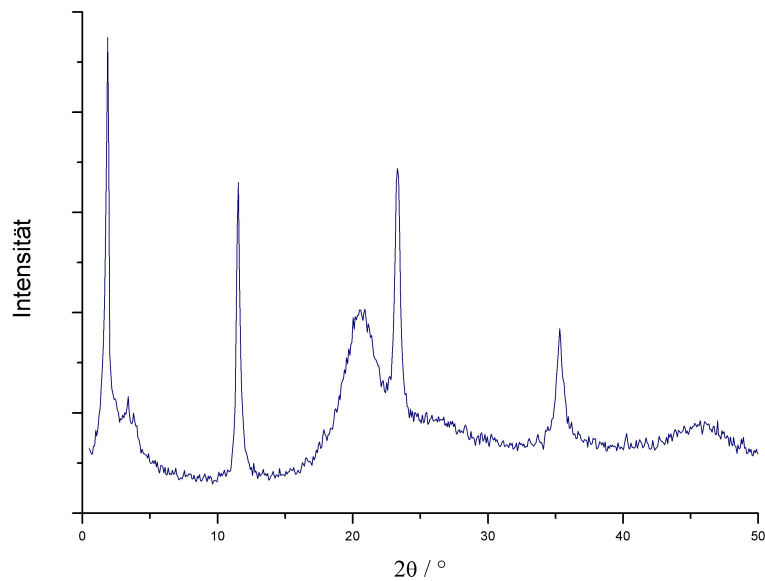


Abb. 3.67: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NP₂-Rh im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die Mehrfachpunkt-BET-Analyse der Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.68 oben) ergibt für PMO-Si-NP₂-Rh eine Oberfläche von 566 m²/g. Das totale Porenvolumen wurde zu 0.5442 cm³/g bestimmt. Das Maximum der Porenradienverteilung (Abb. 3.68 unten) hat zugenommen und liegt nun bei 21.3 Å. Ein zweites, weniger intensives Maximum in der Porenradienverteilung liegt bei 37.6 Å. Dies ist wahrscheinlich ein Artefakt einer nicht perfekten Messung, da hier keine Stoffe verwendet wurden, die die Grundstruktur des PMOs angreifen können.

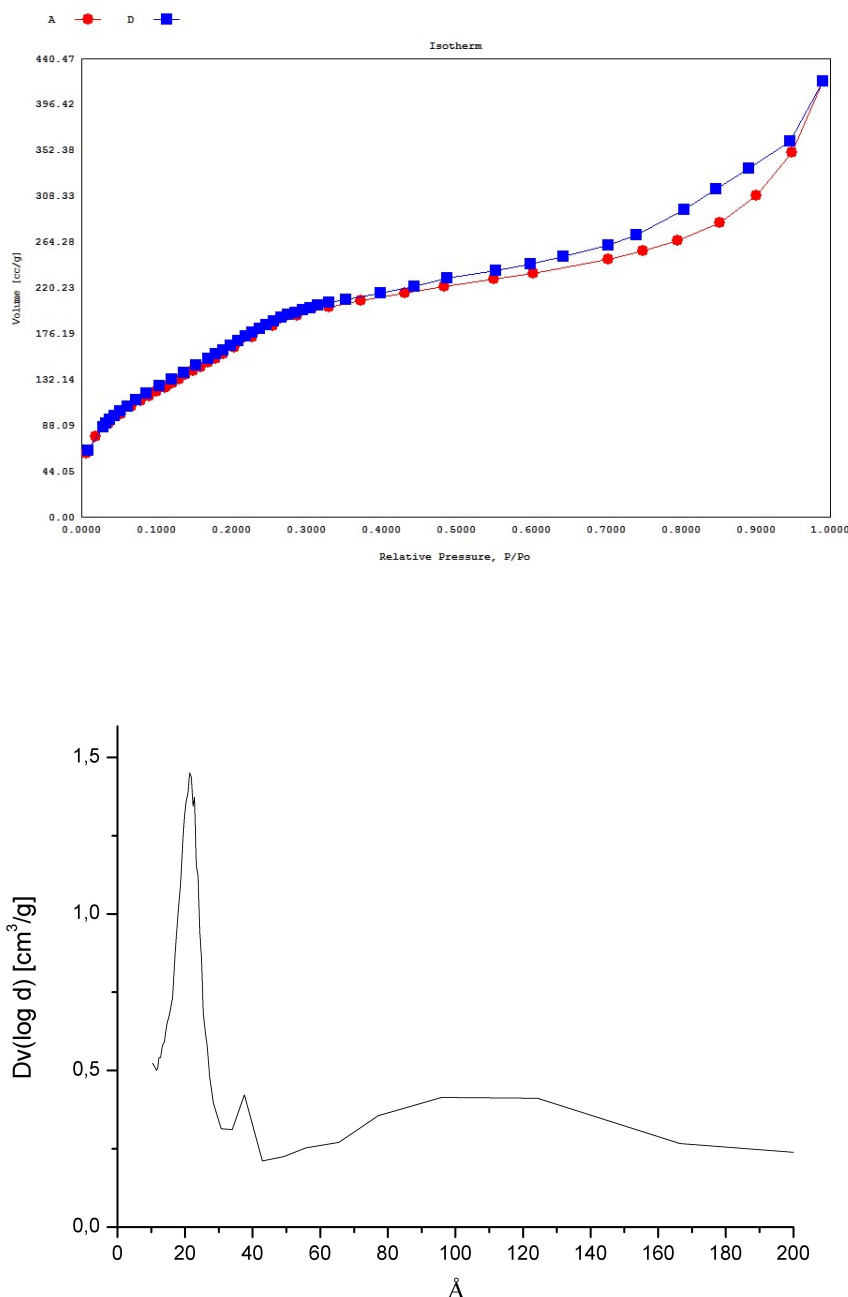


Abb. 3.68: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des PMO-Si-NP₂-Rh.

Die thermogravimetrische Analyse des PMO-Si-NP₂-Rh (Abb. 3.69) zeigt im Bereich bis 50 °C endotherm die entweichenden Reste des Lösungsmittels Diethylether unter einem Massenverlust von 0.7%. Ab 370 °C zersetzen sich exotherm der aufgegraffete Linker und die an Rhodium koordinierten Triphenylphosphangruppen. Bei 500 °C beginnt die bekannte exotherme Zersetzung der PMO-Grundstruktur. Dieser Prozess ist bei 600 °C unter einem Gesamtmassenverlust von 36.5% abgeschlossen. Bis 800 °C verlieren die Reste langsam weitere 1.6% Masse, hier verbrennen vermutlich Reste des Grundgerüsts, die aufgrund von

schlechtem Gasfluss innerhalb des Tiegels nur langsam von Sauerstoff erreicht werden. Die Massenverluste der einzelnen Stufen lassen die Bestimmung der Linker/Katalysatorbeladung von 10.9% zu. Mit der bekannten Beladung des Linkers aus dem vorhergehenden Versuch von 6.4% lässt sich die Beladung des PMOs mit dem Katalysatorfragment Cl-Rh-PPh₃ unter Einberechnung der erhöhten Molmasse zu 4.8% bestimmen. Aus diesen Massen ergibt sich ein Ungleichgewicht zwischen der Beladung des Linkers und der dazugehörigen Beladung mit Katalysator welches sich auflöst wenn pro Mol Katalysator 0.3 mol in den Poren verbliebenes freies Triphenylphosphan eingerechnet wird. Es ergibt sich eine Rhodiumbeladung von 1.09%.

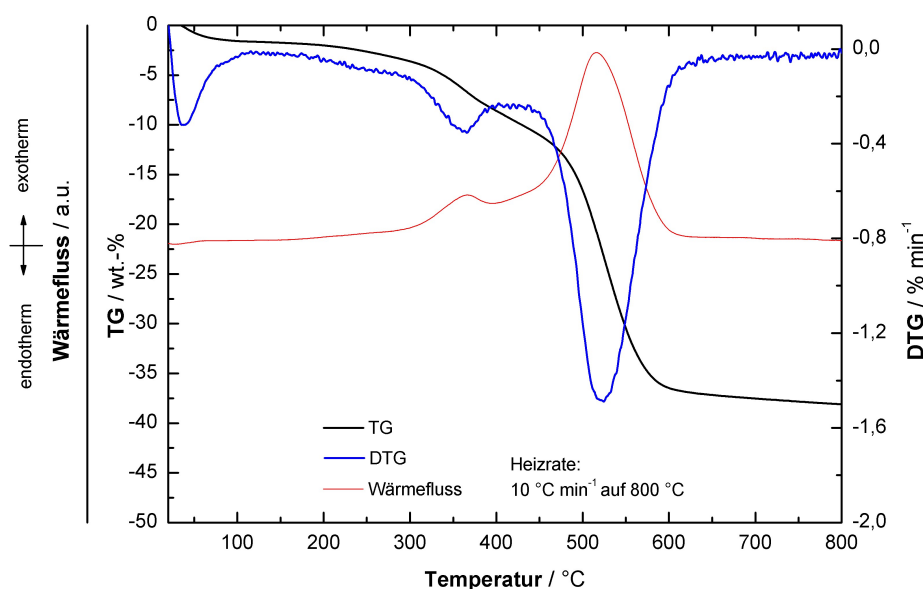


Abb. 3.69: Thermogravimetrische Analyse des Katalysator-PMOs PMO-Si-NP₂-Rh.

Das ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.70) zeigt das Signal der Gerüstkohlenstoffatome bei 133.1 ppm, die Rotationsseiten bei 220.5 ppm, 45.6 ppm und -41.9 ppm. In den Poren verbliebenes Ethanol verursacht die Signale bei 57.6 ppm und 15.9 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome der aufgegrasteten Diphenylphosphangruppen und die der Triphenylphosphangruppe erscheinen zusammen als Schulter bei 128.2 ppm. Die restlichen Signale sind sehr schwach. Es lassen sich die Signale bei 9.5 ppm und 20.9 ppm den zum Silicium α- und β-ständigen C-Atomen der Propylenkette zuordnen, alle weiteren erwarteten Signale sind über dem Rauschen nicht sichtbar.

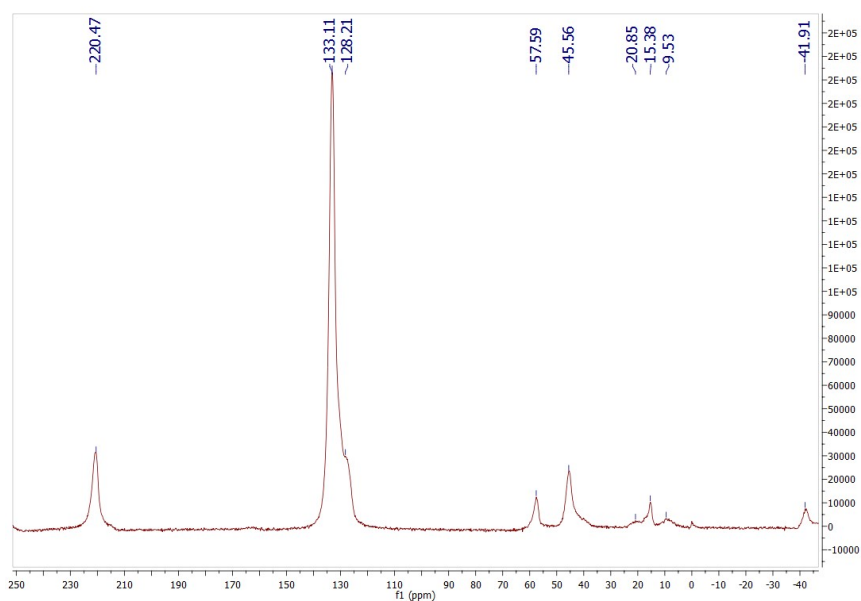


Abb. 3.70: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von PMO-Si-NP₂-Rh.

Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.71) sind die Signale der vollständig kondensierten Gerüstsiliciumatome bei -83.16 ppm und die der OH-Gruppen tragenden bei -74.67 ppm als größtes Signal zu erkennen. Die Signale der aufgegräfteten Si-Atome sind deutlich schwächer bei -61.91 ppm (doppelt kondensiert) und -51.58 ppm (einfach kondensiert) sichtbar.

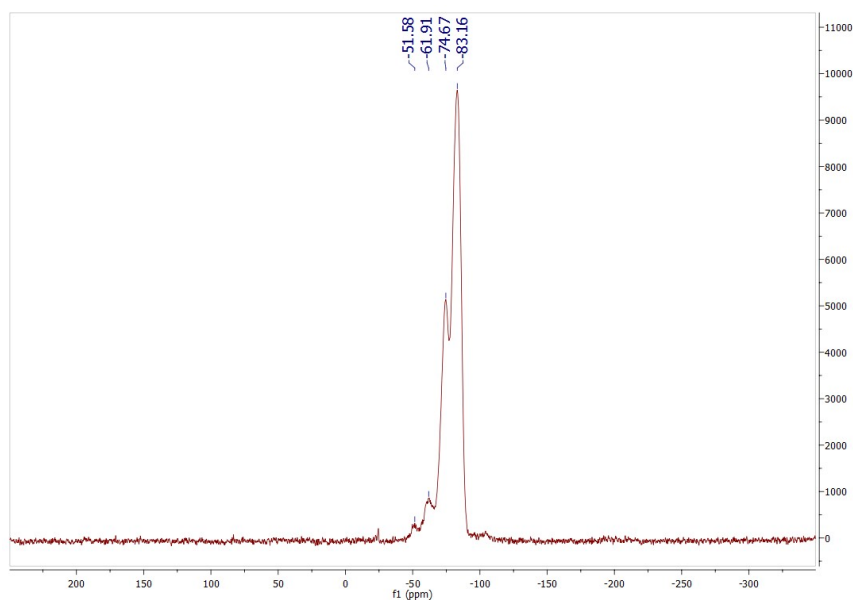


Abb. 3.71: ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von PMO-Si-NP₂-Rh.

Im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.72) erscheinen zwei Signale. Auch hier liegt durch den niedrigen Massenanteil bedingt ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis vor. Das Signal der an das Rhodium koordinierenden, aufgegrifteten Diphenylphosphangruppen erscheinen bei 30.15 ppm und stimmt mit der laut Literatur^[94] erwarteten Verschiebung überein. Der freie Wilkinson Katalysator beinhaltet zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome, einmal das zum Chloridion *trans*-ständige und die zwei *cis*-ständigen. Aus der Kombination der verschiedenen Kopplungen $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})_{\text{trans}}$ und $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})_{\text{cis}}$ ergeben sich drei erwartete Signale bei 20 ppm, 30 ppm, und 47 ppm. Der heterogenisierte Katalysator behält diese Kopplungen bei, die Signale überlagern im Festkörper aber zu einem breiten Signal.

Es sind im Bereich von -10 - -30 ppm keine Signale für nicht koordinierende Phosphane mehr sichtbar, deshalb ist davon auszugehen, dass alle vorhandenen Phosphane mit Rhodium besetzt sind. Dies widerspricht dem TGA Befund, dass noch freies Triphenylphosphan in den Poren verblieben ist. Somit ist davon auszugehen, dass etwa ein Drittel der Katalysatormoleküle nicht wie erwartet chelatisiert doppelt angebunden wurden, sondern nur einfach an den Linker koordinieren und ein weiteres Triphenylphosphan tragen. Zhao *et al.*^[95] berichten ähnliche Verteilungen nach Aufbringen von Rhodium auf die Oberfläche von MCM-41. Das Signal bei 86.68 ppm stammt, wie auch schon in der Vorstufe, von Phosphiniten.^[93] Die Abweichung der Verschiebung des Signals ist dem Vorhandensein von Rhodium zuzuschreiben.

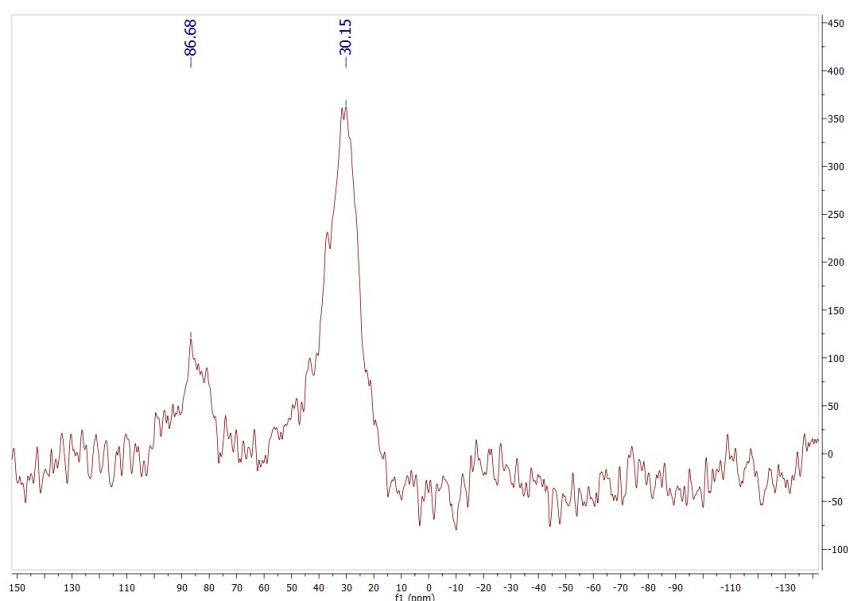


Abb. 3.72: ^{31}P -CP-MAS-NMR von PMO-Si-NP₂-Rh.

3.1.16 Grafting von (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Phenylen-PMO

Im Rahmen der MAGNENZ Projekte sollte ein PMO mit heterogenisierten Aminfunktionen synthetisiert werden um einen Ankerpunkt für die reversible Adsorption von enzymkatalysiert dargestellten Antibiotika zu bieten. Probleme entstehen nach der Darstellung bei der selektiven Abtrennung der Antibiotika aus den z. T. hochverdünnten Lösungen, da sie gut wasserlöslich sind und einen zwitterionischen Charakter besitzen.^[96] Magnetische, mit Aminfunktionen besetzte PMOs könnten in die Lösung eingebracht werden und nach abgeschlossener Adsorption selektiv und unabhängig vom Vorliegen anderer festen Bestandteile der Syntheselösung, verwendeten Lösungsmitteln oder pH-Wert abgetrennt werden. Um das Adsorptionsverhalten zu testen wurde der PMO mit drei verschiedenen Beladungsstufen hergestellt.

Zu einer Suspension von Phenylen-PMO in Toluol wurde in verschiedenen Gewichtsverhältnissen (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan zugegeben, um die maximal mögliche Beladung an Amingruppen innerhalb der Poren des PMOs zu bestimmen. Verwendet wurden die Verhältnisse (PMO : Silan) 1:2, 1:5 und 1:10. Das jeweilige Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, der jeweilige Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Abb. 3.73).

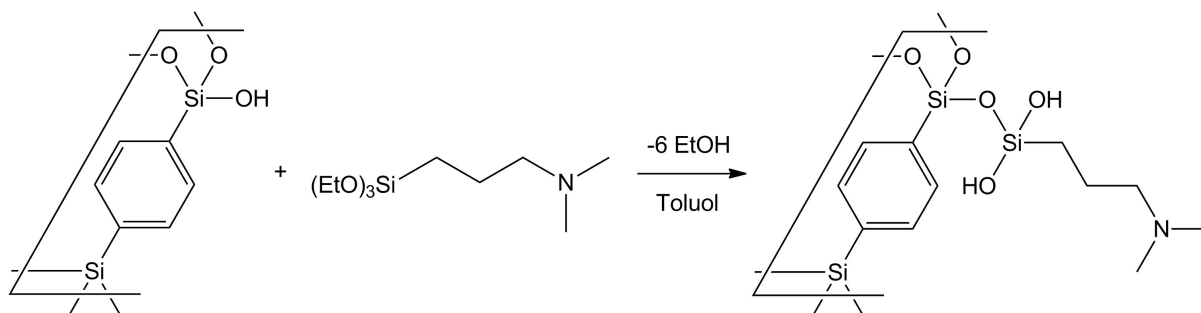


Abb. 3.73: Darstellung des aminierten PMOs PMO-Si-NMe₂.

Die CHNS-Analysen zeigen, dass schon bei einem Verhältnis von 1:2 die Sättigung der Oberfläche in den Poren mit 0.3 Aminfunktionen pro Monomereinheit erreicht ist. Die deutlich höheren Verhältnisse von 1:5 bzw. 1:10 resultieren in nur einer Steigerung der Beladung, gemessen am Stickstoffwert, von 0.04 bzw. 0.06 Prozentpunkten.

Auf die Steigerung der Beladung wirkt, selbst bei einem Überschuss an reaktivem Silan die Verengung der Poreneingänge aus. Diese resultiert, wenn die noch freien OH-Gruppen an den

Poreneingängen zuerst mit funktionellen Gruppen besetzt werden. Die daraus folgende Verringerung der Diffusiongeschwindigkeit tiefer in die Poren hinein beschränkt die maximale Beladung oder Oberfläche. Beschrieben werden kann die Diffusion eines Teilchens in einer sich verengenden Pore durch die Knudsen-Diffusion^[97]. Für den Diffusionskoeffizient D_K (in m^2/s) gilt (Gleichung 3.01)

$$D_K \approx \frac{2}{3} r \left(\frac{8 R T}{\pi M} \right)^{1/2} \quad 3.01$$

mit r Porenradius, R Gaskonstante, T Temperatur und M molare Masse des diffundierenden Fluids. Sie gilt, wenn die Geometrie der Pore in der gleichen Größenordnung liegt, wie die des diffundierenden Fluids. Dadurch kommt es häufiger zu Zusammenstößen des Teilchens mit der Porenwand und es kommt zu stark verringerten Diffusionsgeschwindigkeiten. Nimmt der Radius der Poren an deren Eingängen durch Funktionalisierung ab, verringert sich dadurch ebenfalls die Diffusion von Teilchen in die Pore hinein.

Die Reflexe in der pulverdiffraktometrischen Untersuchung des PMO-Si-NMe₂ (Abb. 3.74) bei $2\theta = 11.64^\circ$, 23.36° und 35.3° bestätigen das Vorhandensein der PMO-Grundstruktur und zeigen keine zusätzliche Nahordnung nach dem Graften. Der Reflex bei $2\theta = 2.12^\circ$ wird durch die mesoporöse Struktur verursacht, die beiden anderen erwarteten Reflexe im Bereich bis 10° haben ein zu schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis.

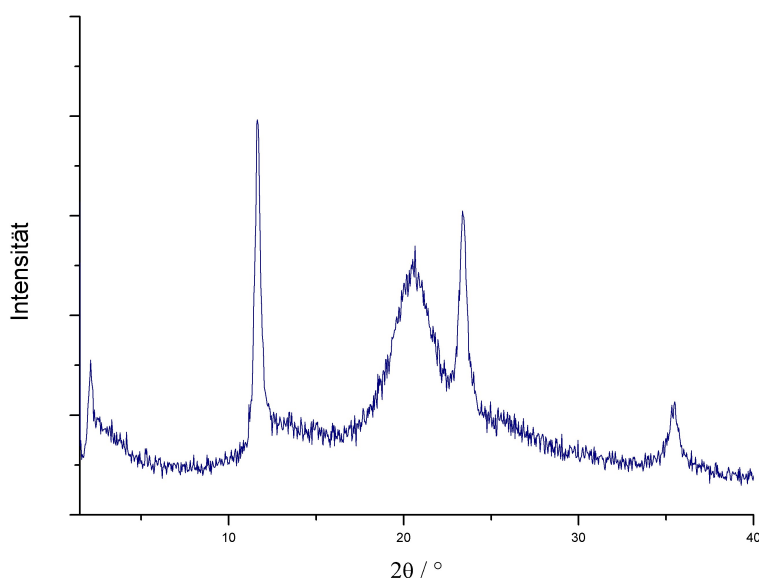


Abb. 3.74: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-Si-NMe_2 im Bereich $1.5^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

Die hier durchgeführten Analysen zeigen, dass, wie erwartet, die Graftingreaktion mit (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan geeignet ist, Dimethylaminogruppen auf der Oberfläche eines PMOs zu verankern, ohne dessen Grundstruktur zu beeinträchtigen. Die grundlegende Durchführbarkeit ist damit gezeigt. In Folge der Zielstellung eine magnetisch abtrennbare Variante dieses PMOs zu synthetisieren und einzusetzen, werden weitere Analysemethoden später behandelt (siehe unten). Das aminierte PMO PMO-Si-NMe_2 wurde zum Testen des Adsorptionsverhaltens an Aline Pasteur aus der AG Ulber an der TU Kaiserslautern übersandt.

3.1.17 Synthese von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat

Eine zweite Möglichkeit Acridon in die Poren eines PMOs einzubringen ist die Anbindung an funktionelle Gruppen am Phenylring des PMOs z. B. über Isocyanate. Alternativ kann über eine Esterfunktion eine Peptidbindung geknüpft werden, indem eine Amingruppe zu Verfügung gestellt wird.

Zu einer vorgelegten Suspension von NaH in trockenem DMF wurde unter Schutzgasatmosphäre langsam über einen Zeitraum von 15 min in trockenem DMF gelöstes Acridon zugegeben und das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.75). Es erfolgte eine sichtbare Gasentwicklung und ein Farbumschlag von hellgelb nach leuchtend gelbgrün war zu beobachten. Nach Abkühlen der Reaktionslösung im Eisbad auf 0 °C wurde eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumiodid zugegeben, Ethyl-2-bromacetat langsam zugetropft und für weitere 30 min gerührt. Die Lösung verfärbte sich braun und es konnte eine Abnahme an Fluoreszenz festgestellt werden. Nach Zugabe der Lösung zu kaltem Wasser verfärbte sich diese über violett nach grün-grau. Das ausgefallene gelbgrüne Produkt wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 67%.

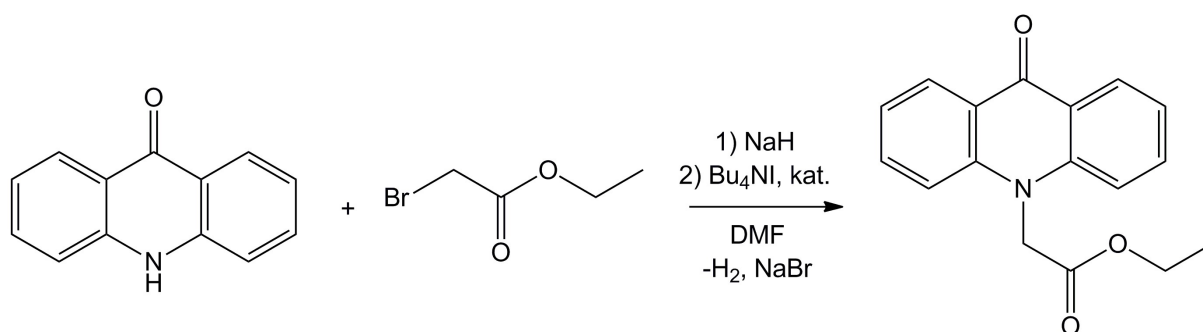


Abb. 3.75: Darstellung von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat.

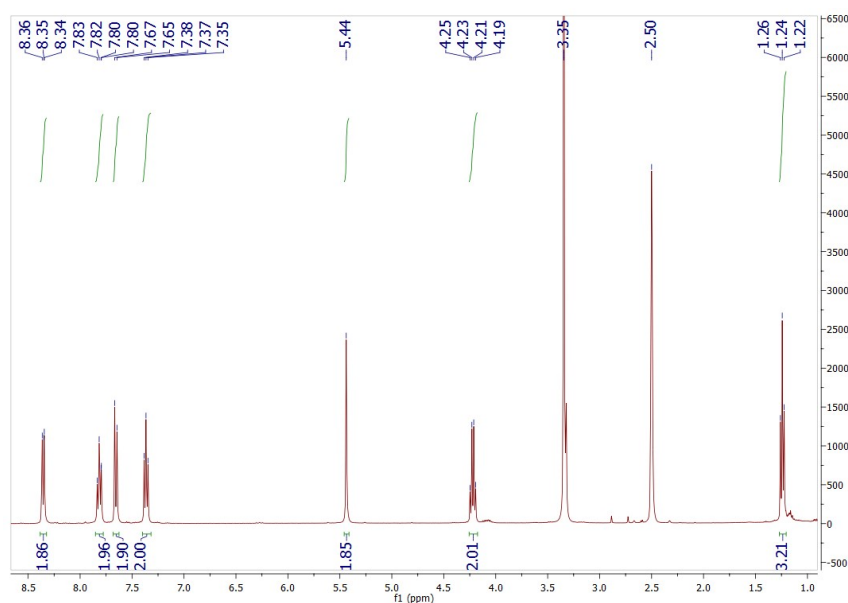


Abb. 3.76: ^1H -NMR-Spektrum von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat in $\text{DMSO-}d_6$.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.76) zeigt die erfolgreiche Synthese von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat. Die aromatischen Protonen verursachen die Signale im Bereich 7.35–8.36 ppm und korrelieren wie folgt mit den Positionen im Ring: 7.37 ppm C4,5, 7.66 ppm C2,7, 7.82 ppm C3,6 und 8.35 ppm C1,8. Das Singulett bei 5.44 ppm wird durch die isolierte Methylengruppe verursacht, die beiden letzten zum Produkt gehörenden Signale erfüllen sowohl die Quartett-Triplett-Multiplizität als auch das Integralverhältnis von 2:3 der Ethoxygruppe und erscheinen bei 4.22 ppm (Quartett) und 1.24 ppm (Triplett). Das Signal bei 2.50 ppm indiziert das Lösungsmittel DMSO und das bei 3.35 ppm stammt von Wasserspuren in selbigem.

3.1.18 Synthese von *N*-(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetamid

Die im vorhergehenden Schritt an das Acridon angebrachte Esterfunktion sollte nun mit einem Amin verknüpft werden. Es wurde ein langekettiges Diamin gewählt, damit die zweite Aminfunktion als weitere Funktionalität im Molekül vorhanden ist. Diese kann verwendet werden, um kovalent mit einem Isocyanat, das entweder direkt am Ring positioniert oder aufgegraftet ist, unter Bildung einer Harnstoffgruppe zu reagieren. Der Vorteil gegenüber der bereits durchgeführten Anbindung von Acridon direkt an eine aufgegraftete Isocyanatgruppe ist, dass die *n*-Alkylenkette dem heterogenisierten Molekül eine höhere Mobilität innerhalb

der Poren erlaubt und so intermolekulare Wechselwirkung vereinfacht. Beispiel hierfür wäre das gestaffelte Arrangieren der π -Elektronensysteme entlang der Porenachse.

Das Verwenden eines Diamins als verbrückendes Molekül ermöglicht auch das ionische Anbinden der zweiten Aminfunktion an eine im PMO vorhandene Säurefunktion, z. B. eine am Phenylenring addierte Sulfonsäuregruppe^[98] oder eine, mittels H_2O_2 zu einer Sulfonsäuregruppe oxidierte, aufgegraftete Mercaptogruppe.^[99] Dies erhöht nochmals die Mobilität des eingebrachten Acridons, da das ionisch gebundene Amin an den Porenwänden von einer Säuregruppe zu nächsten wandern kann (eng. *ion hopping*) und das Acridon so energetisch günstige Anordnungen bilden kann, z. B. die bereits erwähnte gestaffelte Anordnung der π -Elektronensysteme.

Zur Synthese von *N*-(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetamid wurde Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat in Toluol gelöst, mit einer äquivalenten Menge 1,6-Diaminohexan versetzt und unter Rückfluss bei 110 °C 20 h gerührt (Abb. 3.77). Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Anhang) zeigt, dass das Ziel eine Amidbindung zu knüpfen, nicht erreicht wurde.

Um Lösungsmittelleffekte auszuschließen, wurde die Reaktion in Wasser bei 100 °C wiederholt. Auch hier kam es zu einem negativen Ergebnis. Die Reaktivität desamins reicht ohne Aktivierung des Esters hier zur Bindungsknüpfung nicht aus.

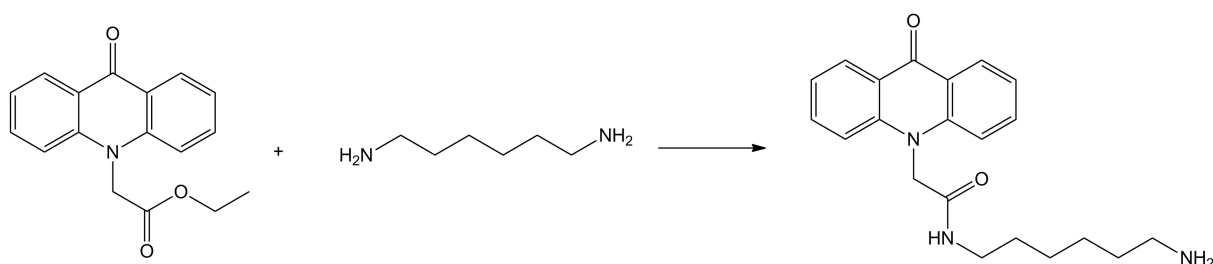


Abb. 3.77: Versuchte Darstellung von *N*-(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)-acetamid.

3.1.19 Synthese von Maghemit-Nanopartikeln

Die in der Einleitung erwähnte magnetische Modifikation des PMOs erfordert Partikel, die nicht zu groß sind, so dass die strukturierte Kondensation des PMOs nicht gestört wird. Die von Salih *et. al.*^[32] entwickelten Maghemitnanopartikel erfüllen diese Voraussetzung, ihre Magnetisierbarkeit ist auch ausreichend groß.

Für die in der AG Thiel entwickelte Synthese der Maghemitnanopartikel wurde Eisenpulver in Dowtherm A,^[100] einem eutektischen Gemisch aus 1 äq. Biphenyl und 2.5 äq. Diphenylether, suspendiert und mit Oktansäure versetzt. Die Suspension wurde bei 320 °C unter Rückfluss unter Verwendung eines Luftkühlers (1 m Länge) für 18 h gerührt (Abb. 3.78). Die im Anschluß z. T. im Kühler befindliche viskose Flüssigkeit wurde nach Abkühlen mit Ethanol in einen Rundkolben gespült und dieser 24 h in direktem Kontakt mit einem starken Permanentmagneten gelagert. Anschließend wurde die überstehende Flüssigkeit in Anwesenheit des Magneten abdekantiert, die zurückgehaltenen magnetischen Partikel filtriert und mit Ethanol gewaschen. Nach Ausbeutebestimmung von 56% wurden die Maghemitnanopartikel zur weiteren Verwendung in Ethanol resuspendiert.

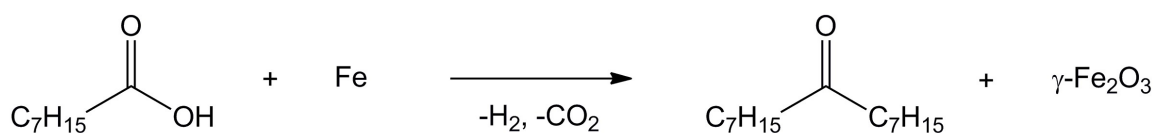


Abb. 3.78: Darstellung der Maghemitnanopartikel.

Die synthetisierten Maghemitnanopartikel wurden unter anderem an Claudia Klewitz am Umwelt-Campus Birkenfeld übersandt, um im Rahmen des MAGNENZ-Forschungskollegs weiter bearbeitet zu werden.

3.1.20 Synthese von magnetischen Nickelferrit-Nanopartikeln

Die ebenfalls von Dr. K. Salih entwickelte Synthese der magnetischen Ferrit Nanopartikel verläuft in den ersten Schritten analog zu der von ihm entwickelten Synthese der reinen Maghemitnanopartikel.^[32] Nickelferrit-Nanopartikel sind hier von Interesse, da sie im MAGNENZ-Forschungskolleg als magnetischer Ankerpunkt für die reversible Anbindung

von Proteinen und Enzymen über genetisch eingeführte Histidin-Tags dienen können.^[101] Die so modifizierten Proteine und Enzyme können somit im biologischen Medium unabhängig vom Vorliegen anderer Stoffe synthetisiert und einfach magnetisch abgetrennt und gereinigt werden. Die magnetische Reinigung bei parallelem Vorliegen anderer Feststoffe bedeutet für eine biologische Syntheseroute durch das Wegfallen mehrerer Schritte nicht nur eine große Ersparnisse an Zeit- und Materialaufwand, sondern bietet auch die Möglichkeit, die teils empfindlichen, lebenden protein- und enzymerzeugenden Bakteriensysteme für weitere Synthesen nutzen zu können. Während eine klassische Aufarbeitung des Produktes in den meisten Fällen die Bakterien abtötet, wäre mit Hilfe der Nickelferrit-Nanopartikel auch eine kontinuierliche Prozessführung möglich. Die Partikel würden bei geeigneten Bedingungen die Proteine/Enzyme aus dem Reaktionsgemisch extrahieren, an anderer Stelle von ihrer reversibel angebrachten Beladung befreit und wieder in das Reaktionsgemisch rückgeführt werden.

Zur Synthese der Nickelferritnanopartikel wurde Eisenpulver in Dowtherm A suspendiert und mit Oktansäure versetzt. Nach Aufheizen auf 320 °C wurde die Mischung unter Rückfluss unter Verwendung eines Luftkühlers (1 m Länge) für 135 min gerührt (Abb. 3.79). Nach dem Abkühlen auf ca. 80 °C wurde Nickelpulver zugegeben, die Mischung erneut auf 320 °C geheizt und weitere 24 h gerührt. Die nach Abkühlen im Kühler verbliebene Flüssigkeit wurde mit Ethanol in den Kolben gespült und die Partikel magnetisch abgetrennt. Nach Waschen mit Ethanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde eine Ausbeute von 63% bestimmt und die Partikel zur Lagerung und späteren Verwendung in Ethanol resuspendiert.

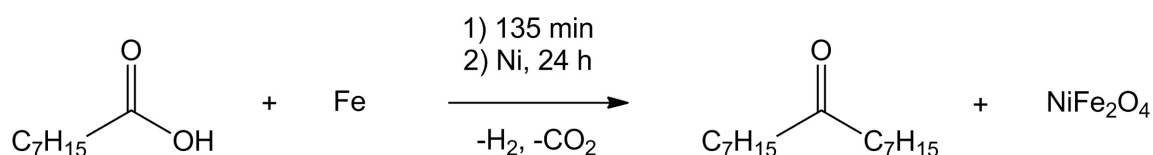


Abb. 3.79: Darstellung der magnetischen Nickelferrit-Nanopartikel.

Die synthetisierten Nickelferritnanopartikel wurden an Claudia Klewitz in der AG Lämmel am Umwelt-Campus Birkenfeld übersandt, um im Rahmen des MAGNENZ-Forschungskollegs weiter bearbeitet zu werden.

3.1.21 Synthese des magnetischen Phenylen-PMOs Fe-PMO

Durch Einbau von magnetischen Maghemitnanopartikeln in die Gerüststruktur eines Phenylen-PMOs kann dieses von den magnetischen Eigenschaften profitieren, ohne Abstriche in den Bereichen Oberfläche, Struktur oder thermische Stabilität machen zu müssen. Zu diesem Zweck wurde, analog zur Synthese des Phenylen-PMOs, eine Suspension aus C₁₈TAB in NaOH/Wasser vorgelegt. Eine Suspension von Maghemitnanopartikeln in Ethanol wurde für 15 min im Ultraschallbad behandelt, um der Agglomeration der Partikel entgegenzuwirken, und dann umgehend unter starkem Rühren zur Templatsuspension gegeben. Bei der tropfenweise Zugabe des Precursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol kam es zu sichtbarer Agglomeration der magnetischen Partikel. Aus der hellbraunen Suspension schieden sich zunehmend dunkelbraune, an der Glaswand des Kolbens klebende Partikel ab. Die Suspension entfärbte sich dabei. Nach ca. 30 min war dieser Prozess abgeschlossen, die Suspension hatte sich nahezu vollständig entfärbt und die innere Glaswand des Kolbens war zum Großteil mit einer dunkelbraunen, hochviskosen Schicht bedeckt. Da auch Steigern der Rührergeschwindigkeit diesen Prozess weder aufhalten noch umkehren konnte, wurde dieser Versuch abgebrochen und verworfen.

Aufgrund der Tatsache, dass für eine erfolgreiche PMO-Synthese die Bildung der korrekten Mizellen in ausreichender Anzahl eine essentielle Voraussetzung ist, und für diese die chemische Umgebung in Bezug auf, unter anderem, pH-Wert und Reinheit der verwendeten Stoffe innerhalb sehr enger Grenzen eingehalten werden muss, steht zu vermuten, dass sich das Vorhandensein von Ethanol in der Reaktionslösung hier kritisch auswirkte. Die Mizellenbildung wurde offenbar gestört und die Kondensationsreaktion der Silylgruppen konnte als Folge keine mesoporöse Struktur aufbauen.

Als Alternative wurde ein Prozess entwickelt, der die Maghemitnanopartikel in die Reaktion einbringen kann, ohne auf Ethanol als Suspensionsmittel zurückzugreifen. Die Nanopartikel wurden durch Verdampfen des Ethanols bei 60 °C isoliert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Dieses wurde im Precursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol aufgenommen und unter Schutzgas 5 h im Ultraschallbad homogenisiert. NaOH und das Templat C₁₈TAB wurden in Wasser vorgelegt und das Precursorgemisch tropfenweise zugegeben (Abb. 3.80). Dabei wurde das Precursor/Nanopartikelgemisch regelmäßig im Ultraschallbad resuspendiert um einer Agglomeration der Nanopartikel vorzubeugen. Nach vollständiger Zugabe wurde die

Suspension 20 h bei Raumtemperatur und anschließend 24 h bei 95 °C gerührt. Der ausgefallene hellbraune Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

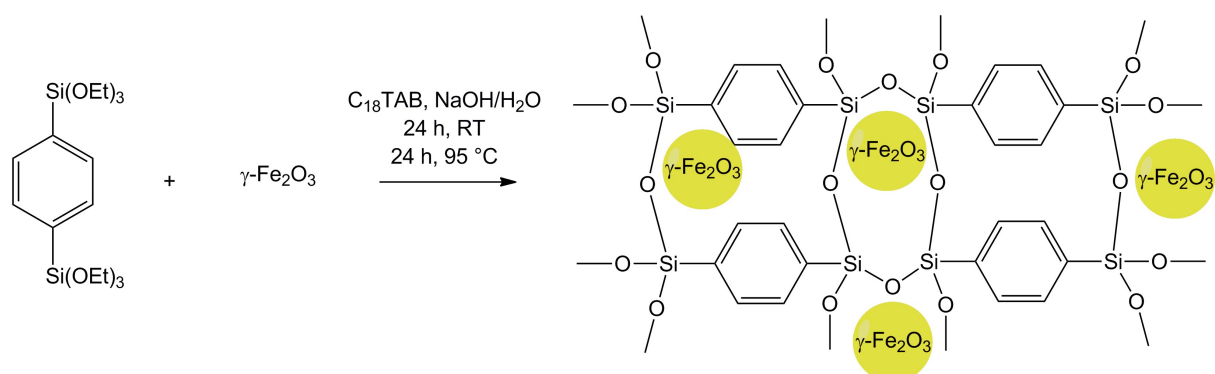


Abb. 3.80: Darstellung des magnetischen PMOs Fe-PMO.

Ein kurzer Test mit einer Spatelspitze Rohprodukt, aufgeschlämmt in der zur Templatextraktion üblichen Mischung aus Ethanol und wässriger HCl, zeigte durch die schnelle Gelbfärbung der Lösung unter gleichzeitiger Entfärbung des Feststoffes von braun nach farblos, dass die Maghemitnanopartikel durch den Einbau in die Struktur des PMOs nicht vor den Einwirkungen von Salzsäure geschützt sind (Abb. 3.81). Dadurch erwies sich die übliche Methode zur Extraktion als unbrauchbar für das magnetische PMO.

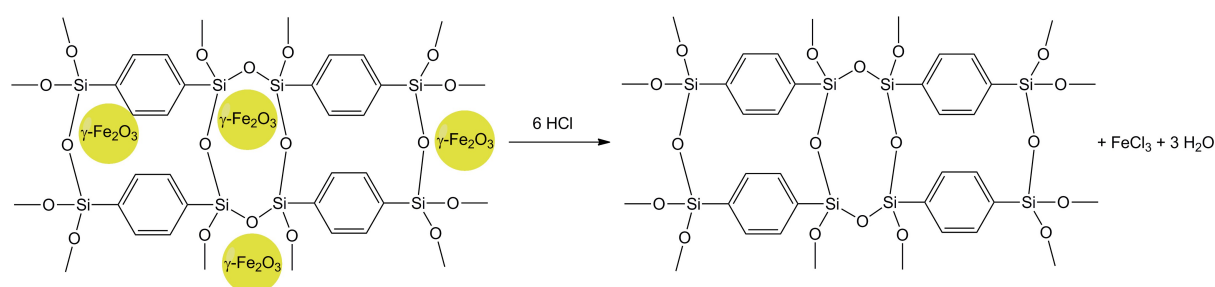


Abb. 3.81: Reaktion des magnetischen PMOs mit Salzsäure.

Als alternative Methode wurde die Soxhletextraktion mit Ethanol über einen Zeitraum von 4 d gewählt, welche, obwohl zeitaufwändiger, ohne den Einsatz von Säuren das Templat entfernen kann. Abschließend wurde der erhaltene hellbraune Feststoff magnetisch aufgereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 84%.

Die thermogravimetrische Analyse (Abb. 3.82) zeigt einen unerwartet hohen Wasseranteil, der neben den erwarteten Ethanolresten im PMO zurückgeblieben ist. Im Bereich bis 100 °C

lassen sich zwei endotherme Spitzen ausmachen, davon die erste durch Ethanol verursacht, bei 50 °C - 60 °C als Schulter des darauffolgenden Wassersignals bei 100 °C - 110 °C. In Summe kommt es durch die Lösungsmittel zu einem Masseverlust von 9%. Im Folgenden kommt es im Bereich von 200 °C bis 400 °C zur exothermen Zersetzung von Templatreten mit einem Masseanteil von 2%. Bei 550 °C zersetzt sich exotherm die Struktur des PMOs. Der Masseverlust ist hier mit 20% geringer als die ansonsten gefundenen 33%, da die in die Struktur eingebauten Maghemitpartikel den Phenylenanteil an der Gesamtmasse verringern. Ebenfalls durch den Maghemitanteil verursacht sind die beiden folgenden exothermen Spitzen bei 720 °C und 780 °C. Die erste Spitze ist auf den Übergänge im Kristallgitter des Eisenoxids von Maghemit zu Hämatit^[102] zurückzuführen, die zweite Spitze markiert die Umwandlung des bis dahin gebildeten Siliziumdioxids in Anwesenheit von Eisenoxid zu Eisensilikaten (Schlacke)^[103] unter einem Masseverlust von 4%.

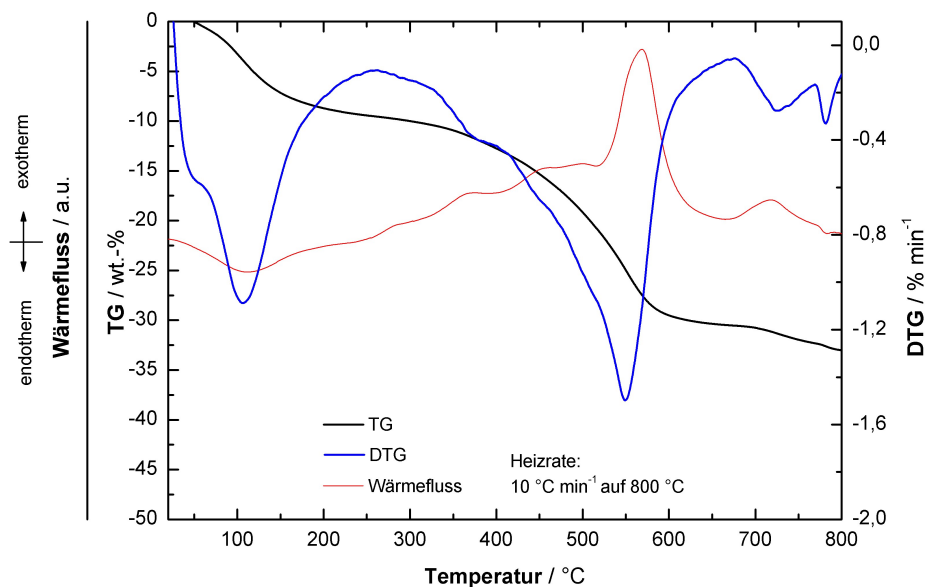


Abb. 3.82: Thermogravimetrische Analyse des magnetischen PMOs Fe-PMO.

Die pulverdiffraktometrische Analyse des magnetischen PMOs (Abb. 3.83) zeigt die üblichen Nahordnungsreflexe bei $2\theta = 11.62^\circ$, 24.86° und 35.3° für die Abstände zwischen den Phenyleneinheiten. Zusätzlich sind Reflexe bei $2\theta = 29.54^\circ$, 34.82° , 43.1° , 54.02° und 57.22° erkennbar. Diese lassen sich der kristallinen Struktur der Maghemitnanopartikel zuordnen und werden durch die Abstände zwischen den Netzebenen mit den Millerschen Indizes (220),

(311), (400), (422) und (511) verursacht.^[32] Die Reflexe, die die Mesoporesität belegen haben ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, allein der Reflex bei $2\theta = 3.42^\circ$ ist erkennbar. Da das Fe-PMO im Laufe der Synthese magnetisch gereinigt wurde und damit alle Feststoffanteile ohne eingebaute magnetische Anteile verloren hat, zeigt die Summe der hier beschriebenen Reflexe, dass ein Phenylen-PMO mit in die Gitterstruktur eingebauten Maghemitpartikeln vorliegt.

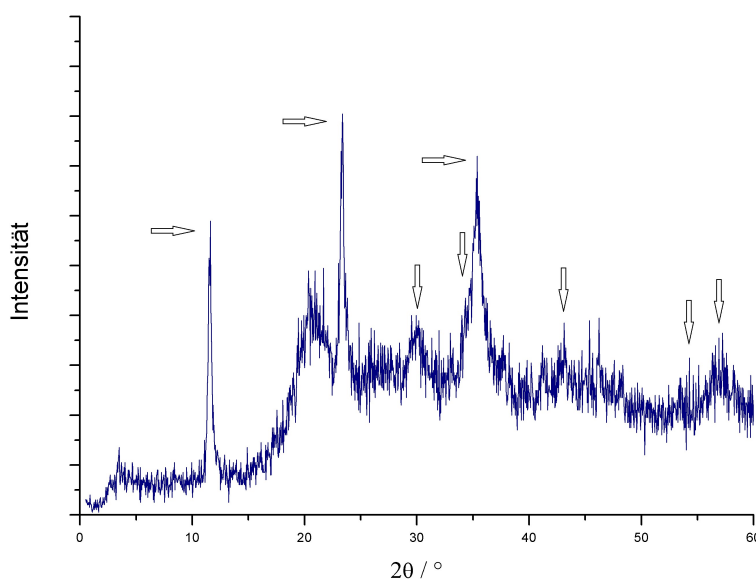


Abb. 3.83: Röntgenbeugungsreflexe von magnetischen PMOs Fe-PMO im Bereich $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$ mit horizontaler Kennzeichnung der PMO-Signale und vertikaler Kennzeichnung der Maghemitsignale.

Die Oberflächenanalytik des magnetischen Fe-PMOs mittels Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.84 oben) ergibt nach Mehrfachpunkt-BET-Auswertung eine spezifische Oberfläche von $699 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein spezifisches Porenvolumen von $0.8745 \text{ cm}^3/\text{g}$. Somit liegt das Fe-PMO in den gleichen Größenordnungen, die auch für ein PMO ohne zusätzlich eingebaute magnetische Nanopartikel im Grundgerüst erwartet werden. Auch die Porenradienverteilung (Abb. 3.84 unten) mit einem Maximum bei 28.63 \AA erfüllt diese Erwartung.

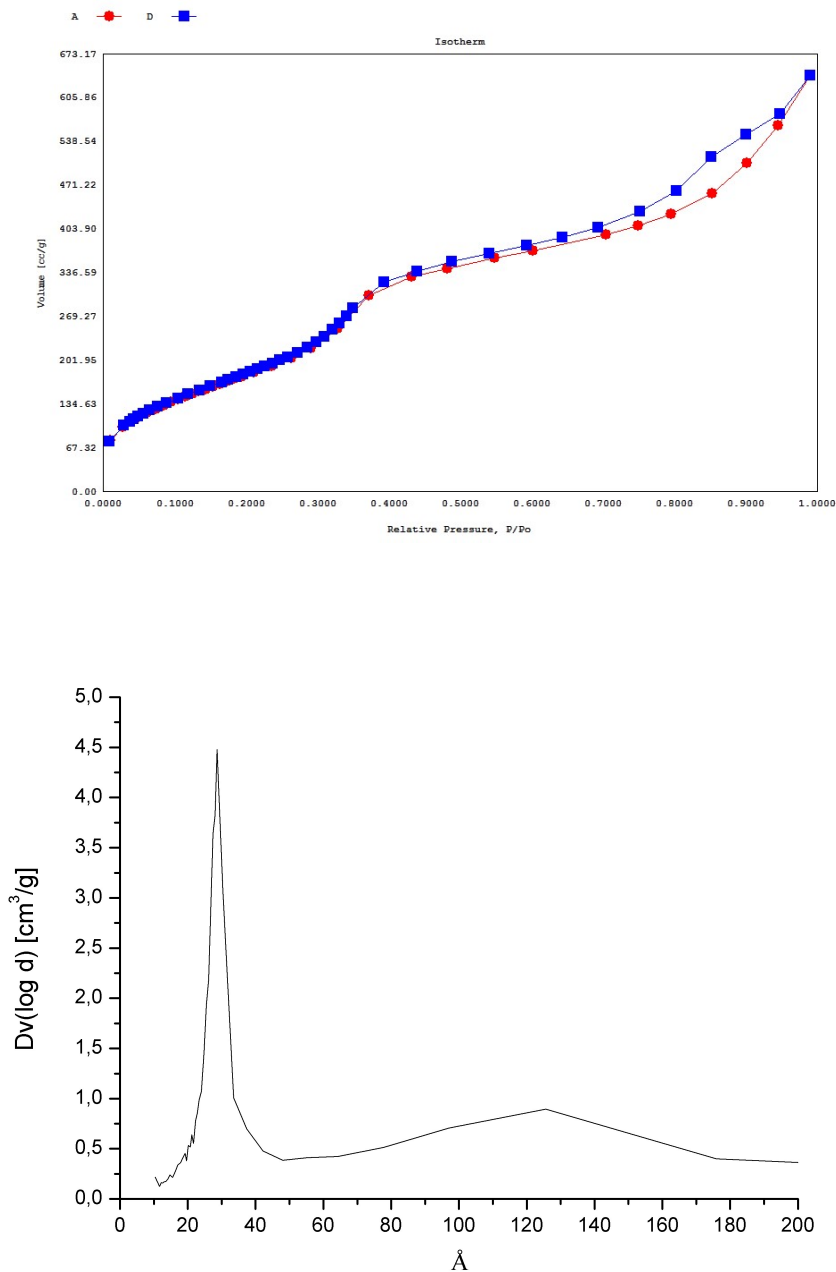


Abb. 3.84: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des magnetischen PMOs Fe-PMO.

Die magnetischen Eigenschaften des Fe-PMOs wurden mit einer supraleitenden Quantuminterferenzeinheit (engl. superconducting quantum interference device, SQUID) gemessen. Die Hysteresekurve des vermessenen Fe-PMOs (Abb. 3.85) zeigt das Vorhandensein von Superparamagnetismus, wenn auch durch den geringeren Massenanteil abgeschwächt gegenüber den reinen Maghemitnanopartikeln.^[12] Bei 5 T zeigt das PMO eine

maximale Magnetisierbarkeit von 4.39 emu/g. Im Gegensatz zur Messung mit reinen Nanopartikeln von 65.6 emu/g beträgt dieser Wert nur 6.7% davon.

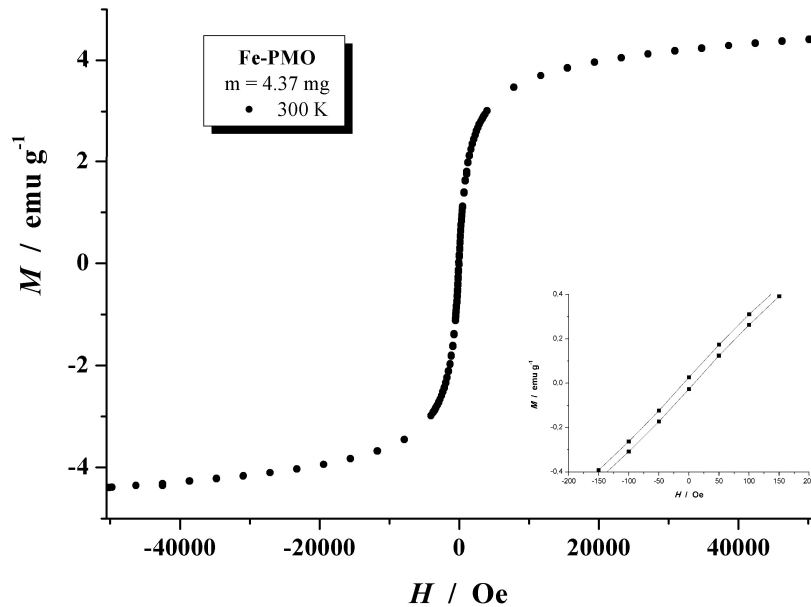


Abb. 3.85: Feldabhängige Magnetisierungskurve des Fe-PMOs bei 300 K (beide Scanrichtungen überlagert). Der Einschub zeigt den niedrigen Bereich des Magnetfeldes.

Zum Ermitteln der blocking temperature wurden zwei weitere Messungen durchgeführt (Abb. 3.86). Die Magnetisierung wurde einmal mittels field-cooled (FC) und einmal mittels zero-field-cooled (ZFC) Methoden vermessen. Bei der field-cooled Methode wurde die Probe innerhalb eines konstanten Magnetfeldes von 100 Oe von 300 K auf 2 K abgekühlt und ihre Magnetisierung gemessen. Für die zero-field-cooled Methode wurde das PMO ohne äußeres Feld auf 2 K abgekühlt, dann im konstanten Feld von 100 Oe beim Aufheizen auf 300 K vermessen. Hieraus ergab sich eine blocking temperature von 77 K. Ausgehend von der Volumenabhängigkeit dieser Temperatur^[104] ergibt sich aus diesem Wert ein etwas kleinerer Radius von 1.87 nm für die vermessenen Partikel im PMO-Gitter als für die bekannten γ -Fe₂O₃-Partikel von 2.2 nm.^[32]

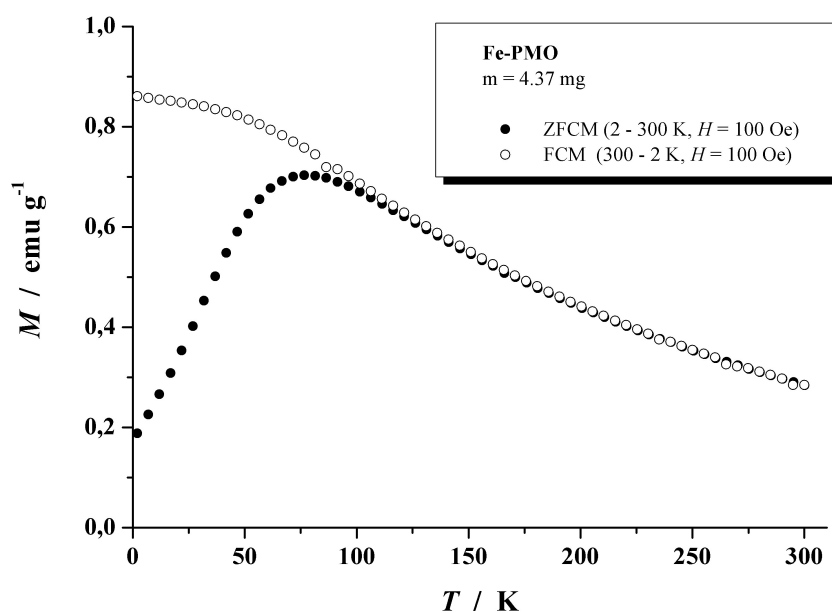


Abb. 3.86: Temperaturabhängige Magnetisierungskurven des Fe-PMOs.

3.1.22 Synthese des Nitro-PMOs PMO-NO₂

Zur kovalenten Modifikation am Phenylenring wurde das Einbringen einer Isocyanatfunktion gewählt, da diese Gruppe aufgrund ihrer bereitwilligen Reaktivität für vielseitige Anwendungen als Ankerpunkt dienen kann. In den folgenden Schritten wurde der aromatische Ring erst nitriert, die Nitro-Gruppe zum Amin reduziert und mittels Phosgen in die Isocyanatgruppe überführt.

Den Anfangspunkt der Reihe der direkt am Phenylenring stickstofftragenden PMOs bildet das Nitro-PMO PMO-NO₂. Dieses ist synthetisierbar über literaturbekannte Methoden veröffentlicht von *Inagaki et al.*^[105] welche auf der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion von Nitriersäure mit Aromaten basieren.

Aus 96%iger Schwefelsäure und 69%iger Salpetersäure (48 ml : 9 ml) wurde die verwendete Nitriersäure hergestellt. Zu dieser wurde das Phenylen-PMO hinzugefügt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.87). Die Suspension wurde auf eisgekühltes destilliertes Wasser gegeben, filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis sich das Filtrat als pH-neutral erwies. Das Produkt konnte nach Trocknen im Ölpumpenvakuum als hellgelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

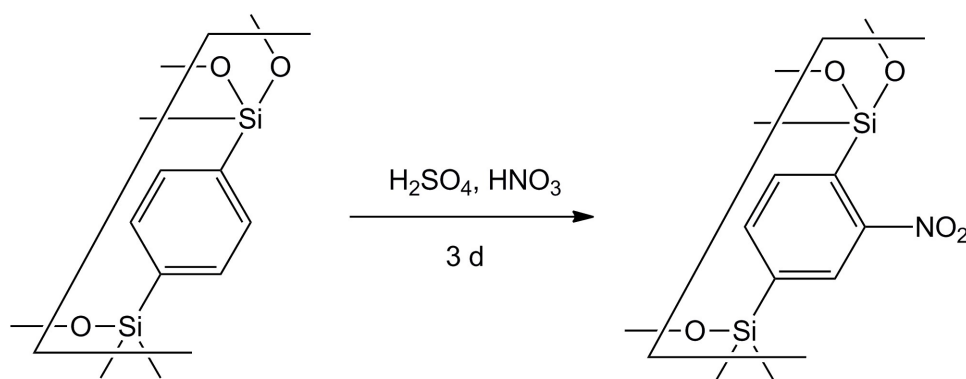


Abb. 3.87: Darstellung des Nitro-PMOs PMO-NO₂.

Die Beugungsreflexe der diffraktometrischen Messung von PMO-NO₂ (Abb. 3.88) beinhalten zusätzlich die Reflexe des verwendeten Einsatzes (Abb. 3.89), da hier die Probenmenge zu gering für eine Standardmessung war. Genutzt wurde ein Einsatz für den Probenhalter, der sowohl die Füllhöhe als auch den bedeckten Radius halbiert, das benötigte Volumen an zu vermessendem Material also auf 12.5% reduziert (der unebene Boden des Probenhalters wurde ignoriert). Vorteil dieser Methode ist, dass sich Spektren von Proben vermessen lassen, die in nur kleinen Mengen vorliegen, der Nachteil ist, dass im Spektrum Reflexe des Materials des Einsatzes auftauchen, da dieser ebenfalls vom Röntgenstrahl getroffen wird. Differenzbildung zu einer Untergrundmessung ohne Probe nach Art einer Blindwertbestimmung liefert keine verwertbaren Ergebnisse, da die Intensitäten zwischen den Messungen auch bei gleichem Messprogramm und nach Normalisierung der Signalsätze voneinander abweichen. Im Folgenden werden Reflexe des Einsatzes in der Diskussion ignoriert.

Erkennbar im Diffraktogramm von PMO-NO₂ (Abb. 3.88) sind die Reflexe bei $2\theta = 11.54^\circ$, 24.9° und 35.22° die von der Nahordnung der Phenyleinheiten verursacht werden. Auch der Reflex bei $2\theta = 1.94^\circ$, bedingt durch die Mesoporosität, ist nach der Behandlung mit Nitriersäure weiterhin vorhanden. Das PMO behält somit auch bei Anwesenheit zweier starker Säuren und nach langen Reaktionszeiten seine Struktur.

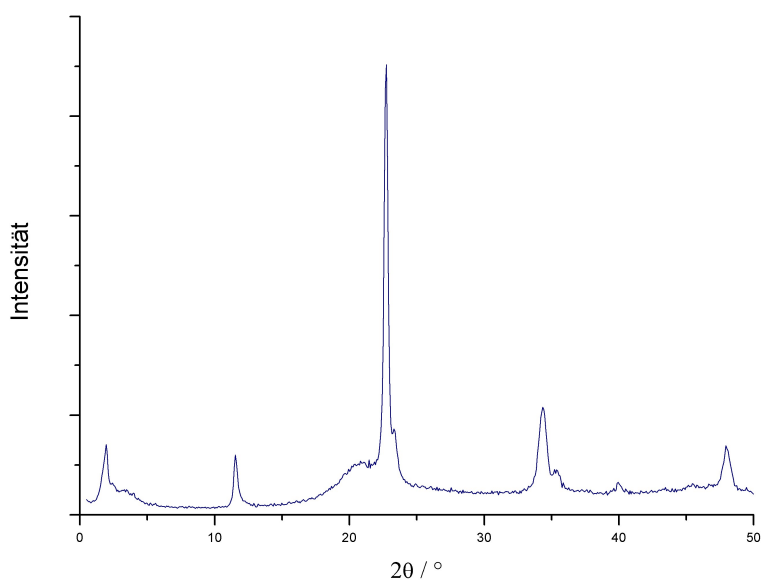


Abb. 3.88: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-NO_2 im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$ (gemessen mit Probenhalter).

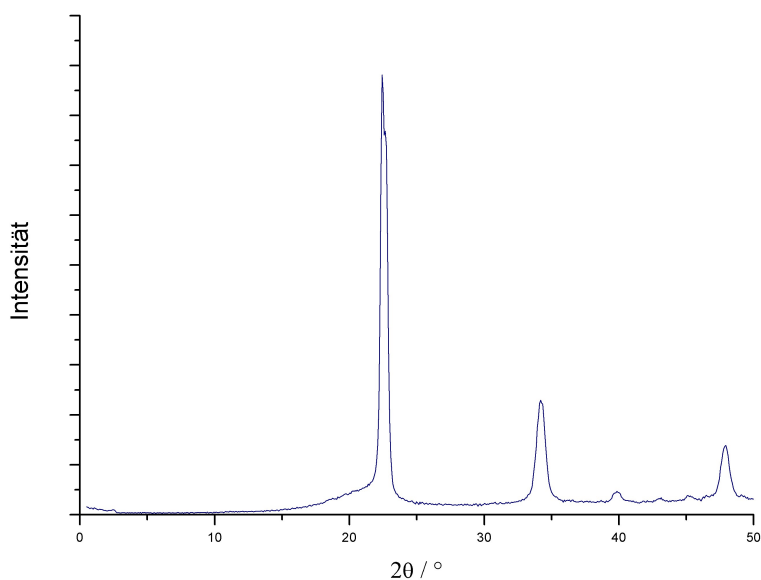


Abb. 3.89: Röntgenbeugungsreflexe des leeren Einsatzes im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die thermogravimetrische Analyse des PMO-NO_2 (Abb. 3.90) zeigt eine, im Vergleich zu vorhergehenden Untersuchungen, stark endotherme Spitze im Wärmefluss bei 80°C . Dies korreliert mit einer Massenabnahme von 12.2 % im Bereich bis 100°C . Das PMO enthält eine hohe Menge an in den Poren gespeicherten Wassers. Ab 400°C zersetzen sich im ersten

exothermen Schritt die am Phenylenring befindlichen Nitrogruppen zu Stickoxiden. Die Zersetzung der PMO-Grundstruktur folgt, aufgrund des fließenden Übergangs nicht genau unterscheidbar, im Bereich 500-510 °C. Aufgrund der Überlagerung der Zersetzungstufen kann die Massenabnahme durch die Zersetzung der Nitrogruppen nur auf ca. 11.5 % bestimmt werden. Dies entspricht einem Nitrierungsgrad von 58 %, d. h. etwas mehr als jeder zweite Phenylring trägt eine Nitrogruppe.

Der Gesamtmassenverlust (ohne Wasser) beträgt 35.4 %. Der theoretische maximale Masseverlust berechnet sich unter der Annahme, dass 58 % aller Phenylringe nitriert sind zu 41.6 %. Hier ist der tatsächlich erreichte Wert deutlich niedriger und lässt vermuten, dass der Nitrierungsgrad zu hoch ist. Der aus der CHN-Analyse ermittelte Wert (siehe unten) von 30 % lässt die Berechnung eines maximalen Masserverlust von 37.7 % zu. Dieser Wert passt deutlich besser zu dem Messwert und legt nahe, dass durch die Überlagerung der beiden Zersetzungsvorgänge der Masseverlust durch die Nitrogruppen zu hoch angenommen wurde.

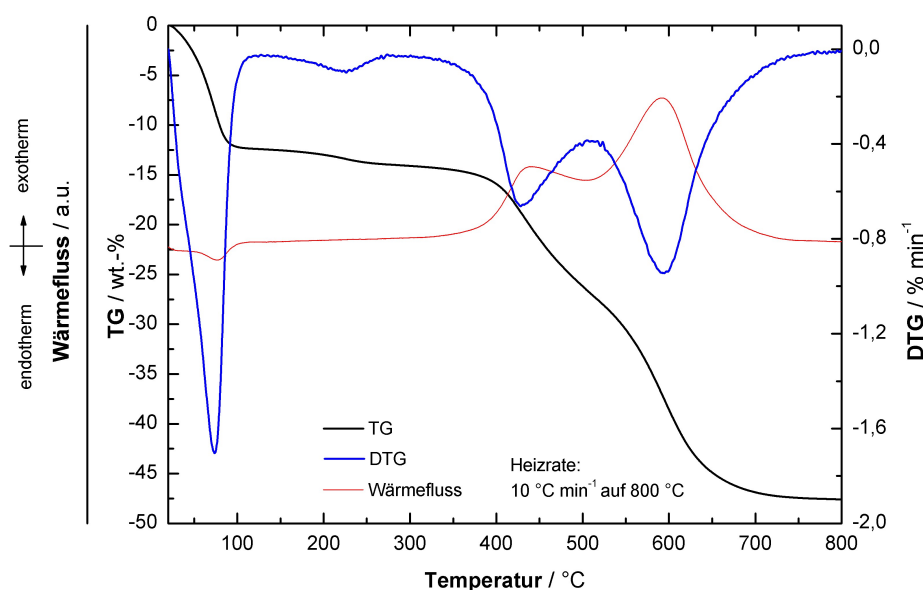


Abb. 3.90: Thermogravimetrische Analyse des PMO-NO₂.

Die Mehrfachpunktanalyse nach BET der Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.91 oben) ergab für den nitrierten PMO PMO-NO₂ eine sehr niedrige spezifische Oberfläche von

129 m²/g und ein ebenfalls niedriges spezifisches Porenvolumen von 0.116 cm³/g. Die Porenradienverteilung (Abb. 3.91 unten) hat ihr Maximum bei 27.08 Å.

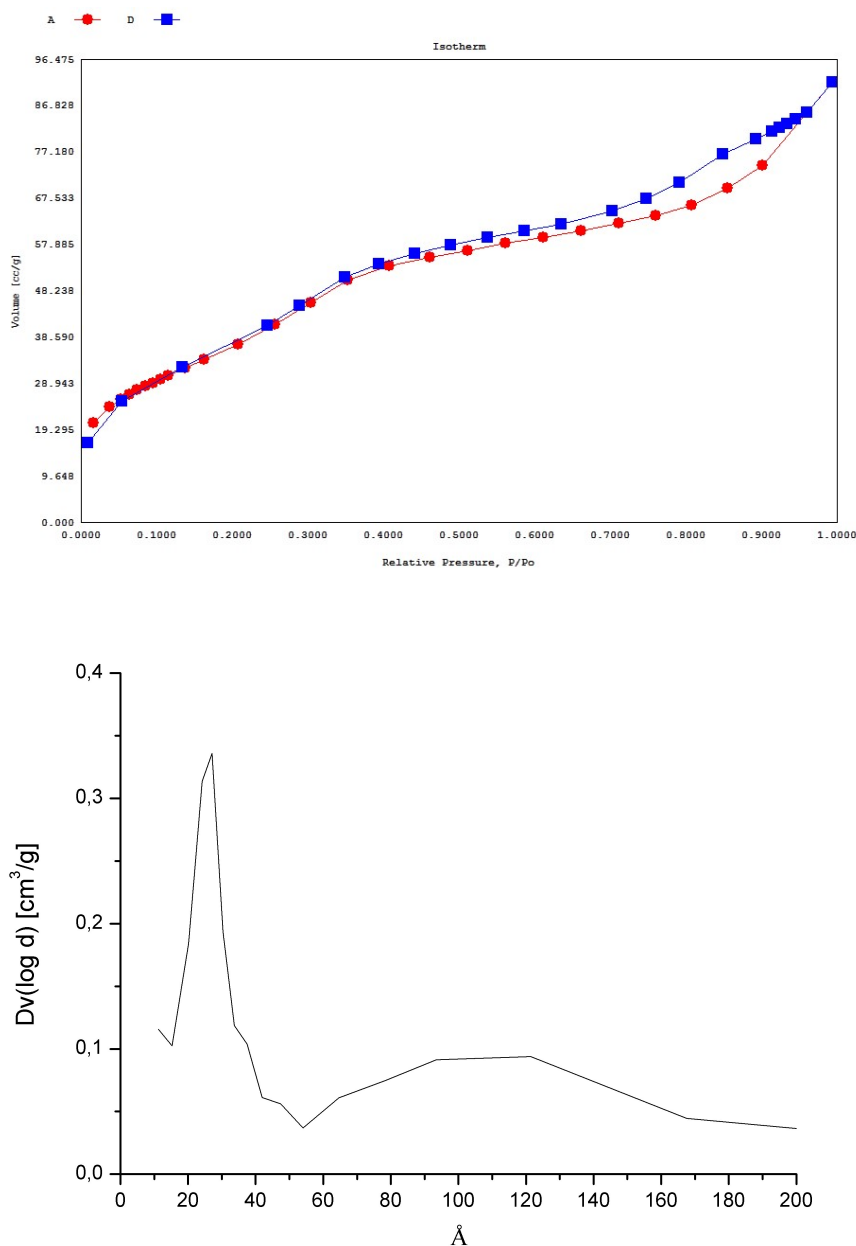


Abb. 3.91: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des nitrated PMO PMO-NO₂.

Das ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.92) zeigt das Signal der Gerüstkohlenstoffatome bei 131.0 ppm mit den Seitenbanden bei 218.5 ppm, 43.5 ppm und -44.0 ppm. Die beiden zusätzlichen Signale bei 57.0 ppm und 14.6 ppm stammen von in den Poren verbliebenem Ethanol. Es werden keine weiteren Signale erwartet.

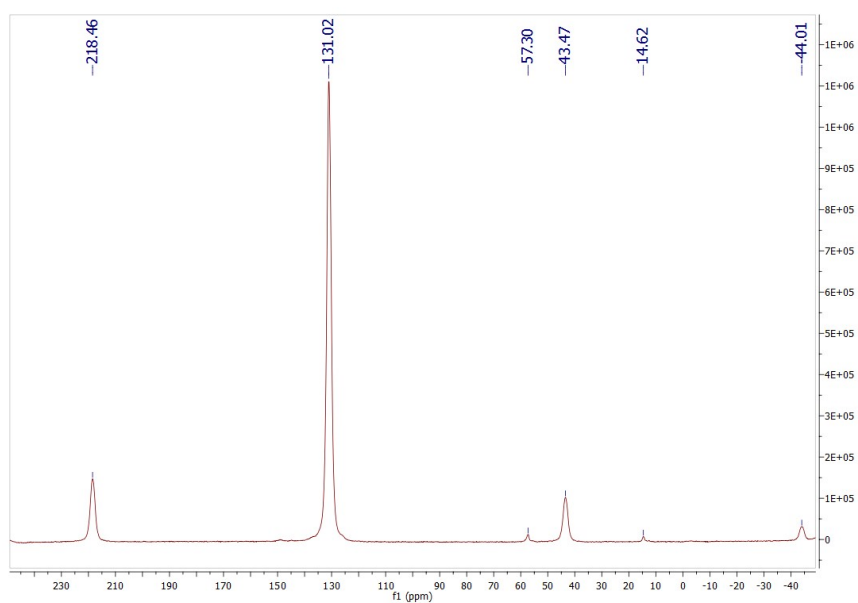


Abb. 3.92: ^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-NO_2 .

Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.93) erscheinen die vollständig kondensierten Gerüstsiliciumatome bei -83.20 ppm und die mit einer verbleibenden OH-Gruppe bei -74.35 ppm. Das Signal bei -64.51 ppm lässt sich nicht zuordnen.

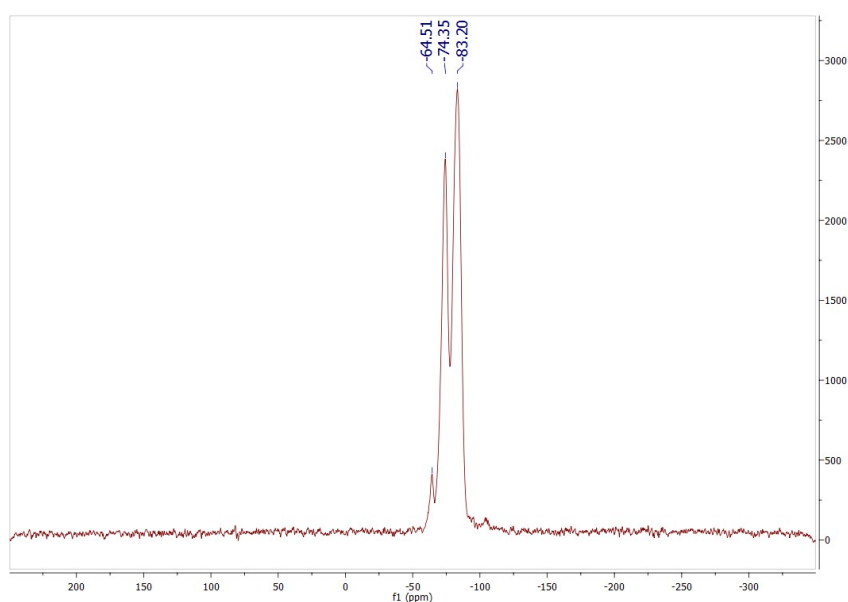


Abb. 3.93: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-NO_2 .

3.1.23 Synthese des Amino-PMOs PMO-NH₂

Ebenfalls von *Inagaki et al.*^[105] beschrieben wurde die Reduktion der Nitrogruppe mit Zinnchlorid. Dazu wurde das Nitro-PMO in einer Lösung von SnCl₂ in 37%iger HCl suspendiert und bei 27 °C für 3 d gerührt (Abb. 3.94). Die Suspension wurde in eisgekühltes destilliertes Wasser gegeben, der Feststoff abfiltriert und dieser mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Weitere Waschvorgänge wurden mit Isopropylamin und Ethanol durchgeführt. Das Amino-PMO wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und konnte als hellbraunes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

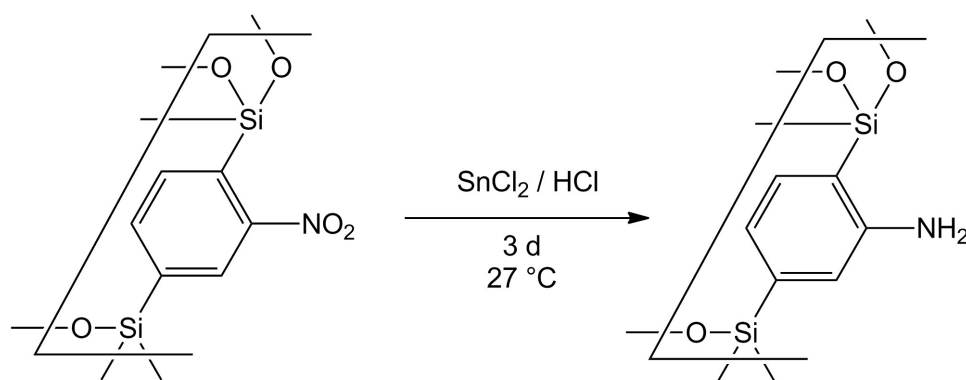


Abb. 3.94: Darstellung des Amino-PMOs PMO-NH₂.

Die Reflexe in der Röntgenbeugungsanalyse von PMO-NH₂ (Abb. 3.95) bei $2\theta = 2.1^\circ$, 11.54° , 23.3° und 35.38° sind erwartet und passen auf die Struktur des PMOs. Der Reflex bei $2\theta = 47.86^\circ$ berechnet sich zu einem Abstand von 2.08 Å und wurde bisher nicht zugeordnet.

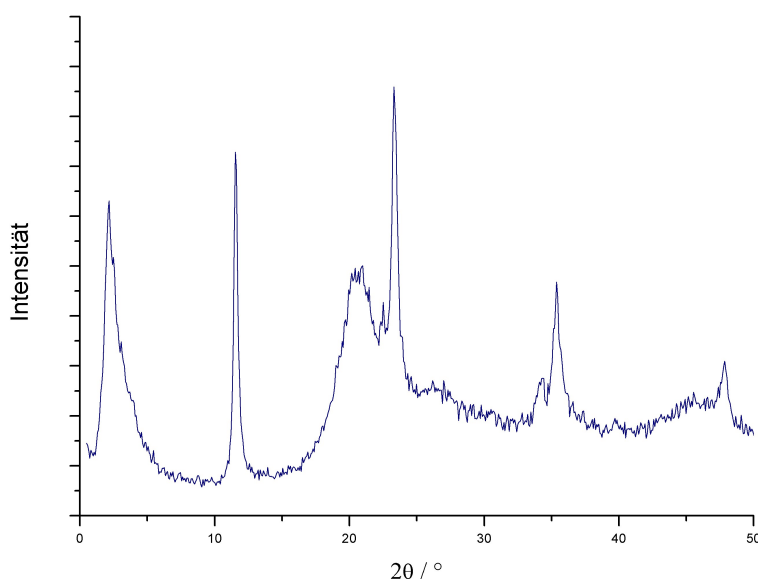


Abb. 3.95: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-NH₂ im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die thermogravimetrische Analyse von PMO-NH₂ (Abb. 3.96) zeigt nur zwei voneinander getrennte Prozesse. Im Bereich bis 100 °C verdampfen endotherm in den Poren verbliebene Lösungsmittel. Eine leichter Abnahme der Masse im Bereich bis 50 °C gefolgt von einer stärkeren Abnahme bis 100 °C, auch erkennbar an der Schulter in der DTG-Kurve spricht für einen niedrigen Anteil an Ethanol oder Isopropylamin und einen großen Anteil Wasser. Im restlichen Temperaturbereich ist das PMO stabil bis zur exothermen Zersetzung bei 550 °C unter einem Masseverlust von 29.5 %. Aufgrund der Abwesenheit von voneinander getrennten Zersetzungsprozessen lässt sich aus diesen Daten keine Aussage über die Zusammensetzung des PMOs treffen. Der Masseverlust von 29.5 % der Zersetzung der Grundstruktur ist gegenüber dem theoretischen Maximum von 34.7 % (berechnet unter der Annahme, dass ein Aminierungsgrad von 30 % vorliegt) lässt vermuten, dass sich in den Poren des PMOs noch weitere, sich nicht zersetzende Substanzen befinden, die durch das Waschen mit Wasser, Ethanol und Isopropylamin nicht vollständig entfernt werden konnten. Dies erwies sich als Zinnchlorid.

Auf die Bestimmung der Oberfläche mittels Stickstoffadsorption-Desorption wurde verzichtet, da das in den Poren verbliebene Zinnchlorid beim Vorbereiten der Probe unter veringertem Druck und erhöhter Temperatur austreten kann und die Messapparatur beschädigen könnte.

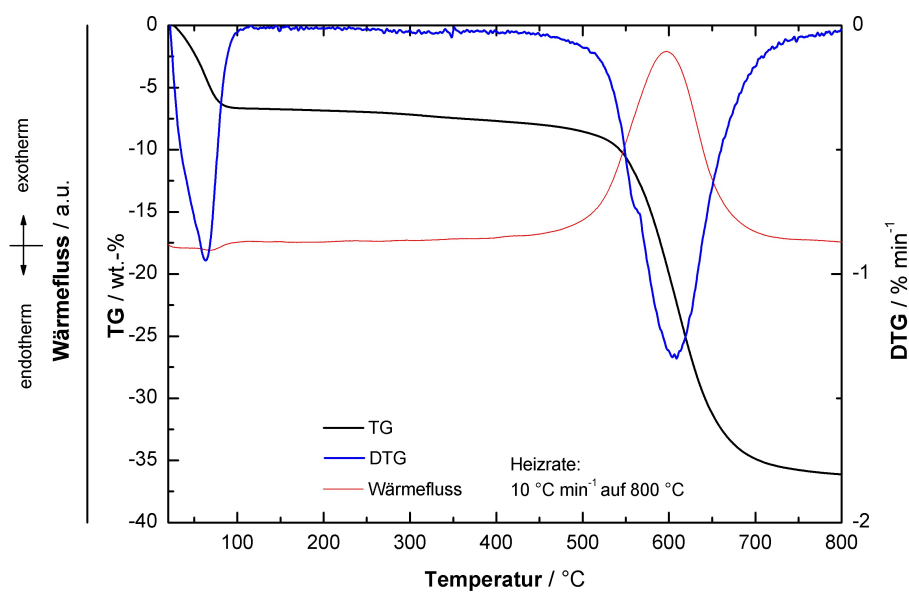


Abb. 3.96: Thermogravimetrische Analyse des PMO-NH_2 .

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.97) zeigt das Signal der Gerüstkohlenstoffatome bei 132.2 ppm mit Seitenbanden bei 218.5 ppm, 42.2 ppm und -42.9 ppm. Nur ein weiteres Signal ist sichtbar bei -3.5 ppm, es korreliert mit keiner verwendeten Substanz.

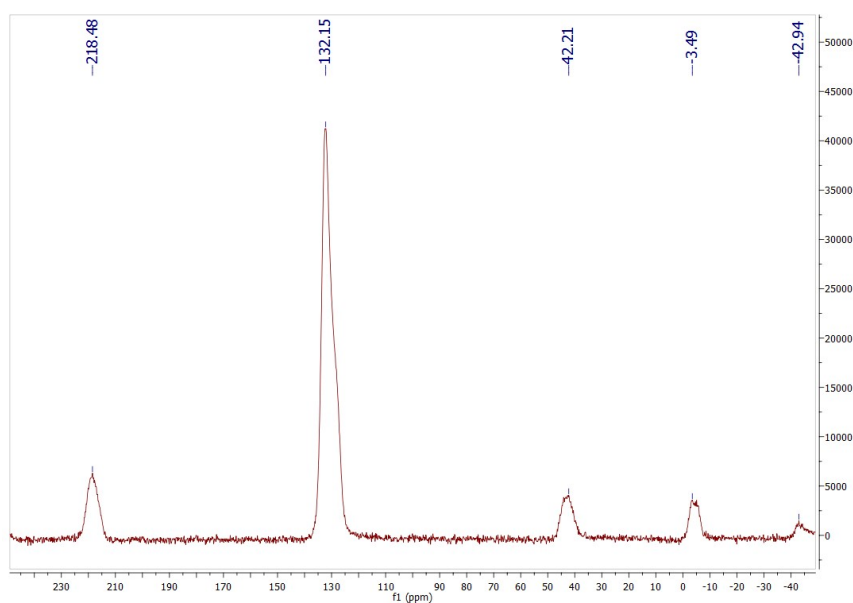


Abb. 3.97: ^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-NH_2 .

Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.98) ist das erwartete Signal für die vollständig kondensierten Gerüstsiliciumatome bei -80.72 ppm sichtbar, das für Siliciumatome mit OH-Gruppe bei -71.00 ppm. Die zusätzlichen Signale bei -17.71 ppm und -9.12 ppm stammen vermutlich von aus der Apparatur ausgewaschenem Silikonschliff fett, was auch das Signal bei -3.5 ppm im ^{13}C -Spektrum erklärt.

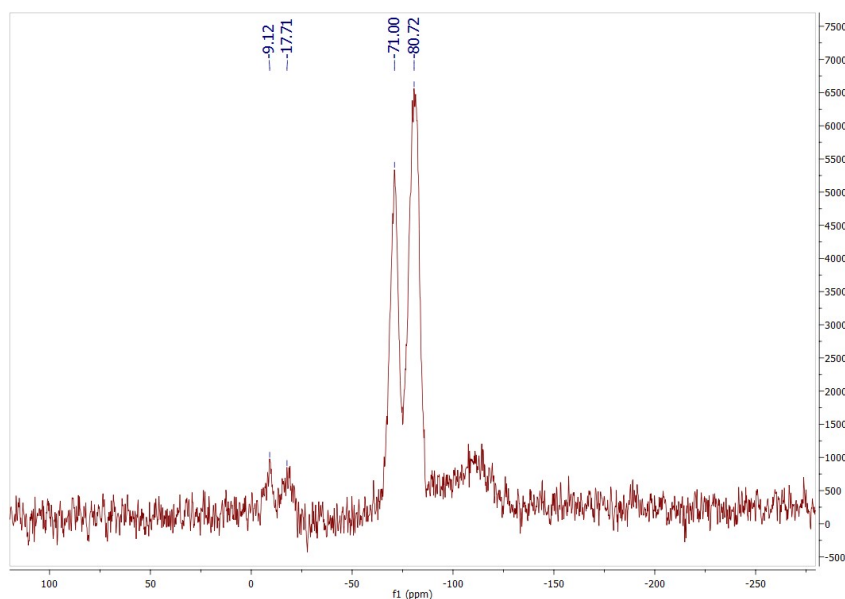


Abb. 3.98: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-NH_2 .

3.1.24 Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-NCO

Um das Amingruppen-tragende PMO PMO-NH_2 für weitere Reaktionen, z. B. für die Anknüpfung von Molekülen über die u. a. aus der Polymerchemie bekannte Harnstoffbrücke^[106] verfügbar zu machen, sollte die Aminogruppe zu einer Isocyanatgruppe umgesetzt werden. Dazu wurden die von *Wang et al.* veröffentlichten^[107] und die von *Su et al.* patentierten^[108] Methoden für ein PMO als Aminderivat angepasst. Der Vorteil der hier zitierten Vorschriften liegt darin, dass in beiden auf den Einsatz des hochgiftigen Phosgens in Gasform verzichtet wird und statt dessen auf Triphosgen zurückgegriffen wird, welches aufgrund seines hohen Schmelzpunktes von 80 °C als Feststoff sicherer zu handhaben ist. Es lässt sich aber ohne Probleme *in situ* durch Erhitzen in reaktives Phosgen überführen, wodurch hier in der Reaktionsführung keine Nachteile entstehen.

Das Amin-PMO PMO-NH₂ wurde in trockenem Toluol unter Schutzgas suspendiert, mit einer katalytischen Menge Triethylamin versetzt und Triphosgen zugegeben (Abb. 3.99). Die Suspension wurde auf 110 °C erhitzt und unter Rückfluss 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension unter Schutzgas filtriert, das Rohprodukt in trockenem DMF resuspendiert, zur Neutralisation von in den Poren verbliebener Salzsäure mit Na₂CO₃ versetzt und weitere 6 h bei 150 °C unter Rückfluss gerührt. DMF wurde abfiltriert, das PMO mehrfach mit trockenem DMF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Bestimmung der Ausbeute von 92% wurde abschließend das Isocyanat-PMO unter Schutzgas gelagert, um einer Reaktion der Isocyanatgruppe mit Luftfeuchtigkeit vorzubeugen.

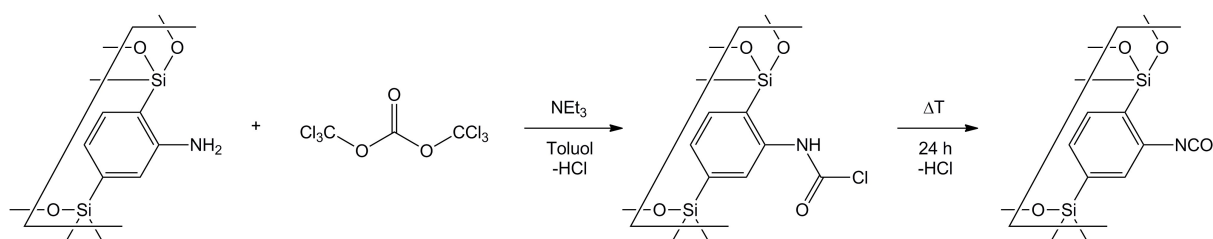


Abb. 3.99: Darstellung des Isocyanato-PMO PMO-NCO.

Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.100) zeigt die erwarteten Reflexe der Grundstruktur des PMOs bei $2\theta = 1.86^\circ$, 11.54° , 23.38° und 35.46° . Keine weiteren Reflexe werden erwartet. Der Reflex bei $2\theta = 47.78^\circ$ ist, wie schon bei PMO-NH₂, nicht zuordnenbar.

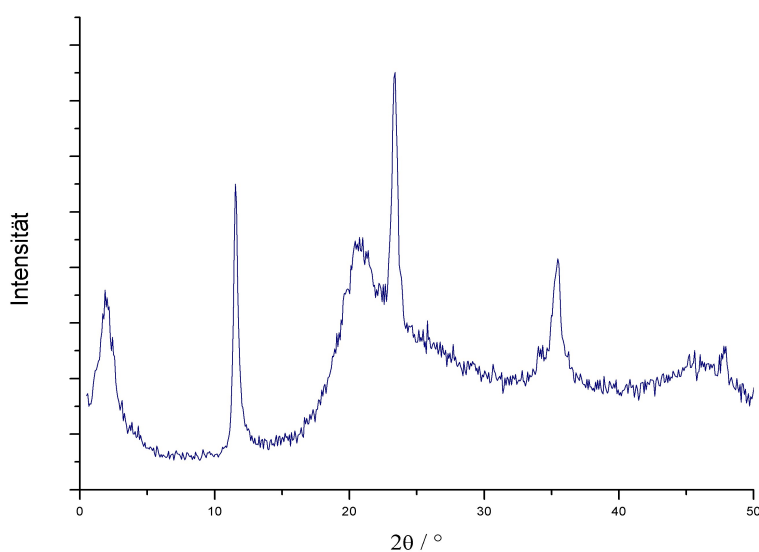


Abb. 3.100: Röntgenbeugungsreflexe von PMO-NCO im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die thermogravimetrische Analyse des PMO-NCO (Abb. 3.101) zeigt die rasche Zersetzung der Grundstruktur im niedrigen Temperaturbereich unter 300 °C. Nach Entweichen von Lösungsmitteln bis 100 °C unter einem Masseverlust von 1.3% zersetzt sich exotherm das Gerüst im Bereich 250-300 °C unter einem Masseverlust von 47.7%. Hier tritt der schon bei PMO-NH₂ erwartete Effekt ein, dass das Vorhandensein eines zusätzlichen Stoffes, wahrscheinlich Zinnchlorid oder Salzsäure, unter erhöhten Temperaturen das Gerüst katalytisch zersetzen kann. Chloridionen sind im allgemeinen dafür bekannt, bei gleichzeitigem Vorliegen von Wasser, bei Temperaturerhöhung aggressiv auf ansonsten reaktionsträge Materialien zu reagieren.^[109] Eine zweite Zersetzungsphase findet im Bereich 300-600°C statt, hier beläuft sich der Masseverlust auf weitere 23%. Hier zersetzen sich, ebenfalls exotherm, die gebildeten Silizium-Kohlenstoffverbindungen und es bleibt reines Siliziumoxid zurück.

Aufgrund der gezeigten Zersetzungsprozesse wurde auf die Oberflächenbestimmung per Stickstoffadsorption-Desorption verzichtet um Schäden am Messgerät zu vermeiden.

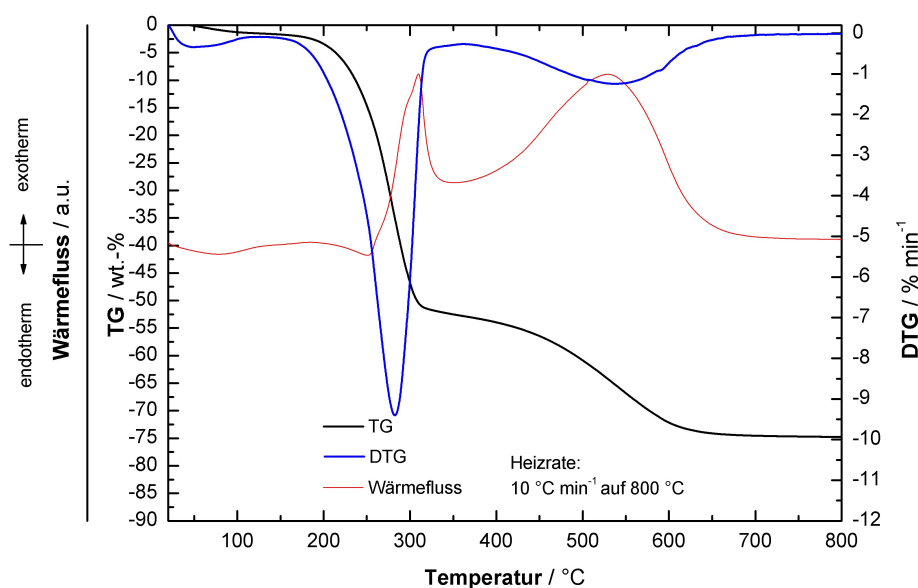


Abb. 3.101: Thermogravimetrische Analyse des PMO-NCO.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 3.102) erscheint das Signal der Gerüstkohlenstoffatome bei 132.7 ppm mit den Seitenbanden bei 219.2 ppm, 43.3 ppm und -42.2 ppm. Das erwartete Signal der Isocyanatgruppe ist bei 121.1 ppm sichtbar. Die drei weiteren Signale bei

169.4 ppm, 163.7 ppm und 148.6 ppm stammen wahrscheinlich von Nebenreaktion die das hochreaktive Triphosgen eingeht.

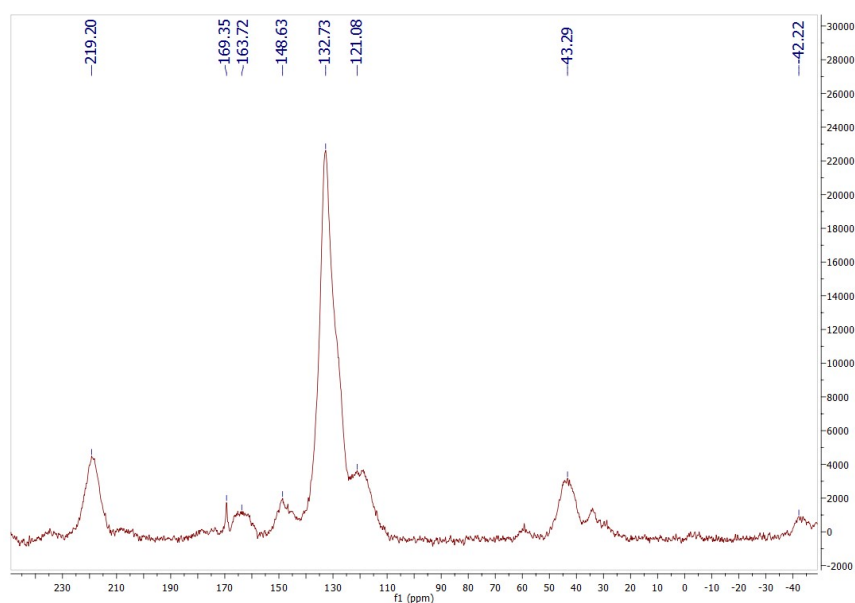


Abb. 3.102: ^{13}C -CP-MAS-NMR von PMO-NCO.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abb. 3.103) zeigt das erwartete Signal für vollständig kondensierte Gerüstsiliziumatome bei -83.57 ppm und das für nicht vollständig kondensierte bei -74.11 ppm

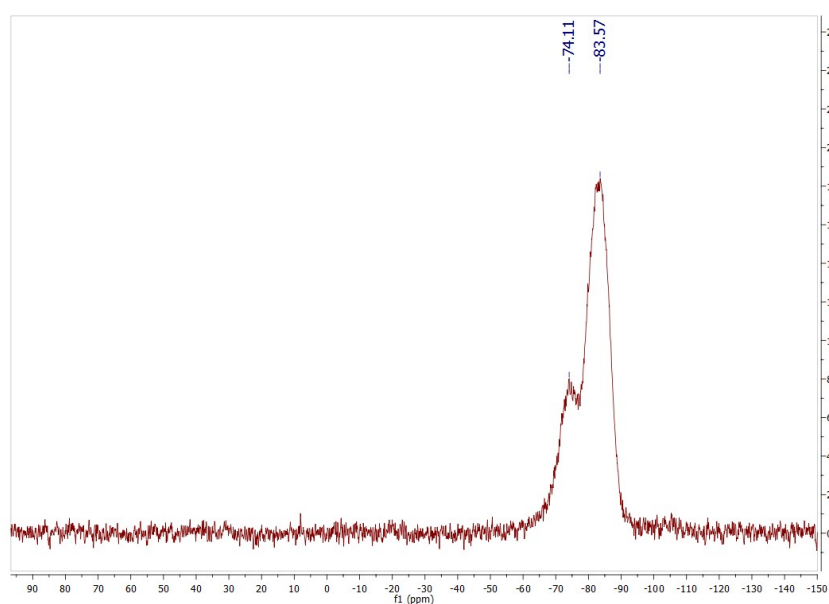


Abb. 3.103: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von PMO-NCO.

3.1.25 Synthese des magnetischen Nitro-PMOs Fe-PMO-NO₂

Als Anknüpfungspunkt zur Modifizierung des magnetischen PMOs Fe-PMO wurde ebenfalls eine Isocyanatfunktion gewählt. Der erste Schritt, die Nitrierung des magnetischen PMOs verlief analog der Nitrierung des Phenylen-PMOs.

Das magnetische PMO Fe-PMO wurde in Nitriersäure (Schwefelsäure [96%] : Salpetersäure [69%] = 24 : 9) suspendiert und 3 d bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.104). Die Suspension wurde in eisgekühltes destilliertes Wasser gegeben, der Feststoff abfiltriert und mehrfach mit destilliertem Wasser pH-neutral gewaschen. Der Feststoff wurde in Wasser suspendiert, magnetisch abgetrennt, erneut filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt konnte nach Trocknen im Ölpumpenvakuum als hellbrauner Feststoff in 87%iger Ausbeute erhalten werden.

Der in die Gitterstruktur des PMOs eingebaute Maghemit zeigt hier die bereits literaturuntersuchte,^[110] leichte Resistenz gegenüber Säuren. Es steht zwar zu erwarten, dass ein Teil des Eisens in die Reaktionslösung ausgewaschen wurde, dieser dürfte aber gering ausfallen, da keine Farbänderung ins gelb-bräunliche zu beobachten war. Die magnetische Reinigung konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dies zeigt, dass relevant große Anteile Maghemit im PMO verblieben sind.

Günstig wirkt sich hier auch die Größe der Säureanionen für den in das PMO eingebaute Maghemit aus. Während die kleineren Chloridionen, wie bereits gezeigt, sehr schnell mit dem eingelagerten Eisenoxid reagieren und dieses als Eisenchlorid ausspülen können, bietet das PMO Maghemit mehr Schutz da die größeren Sulfatanionen weniger schnell in den Poren und der Gerüststruktur diffundieren können.

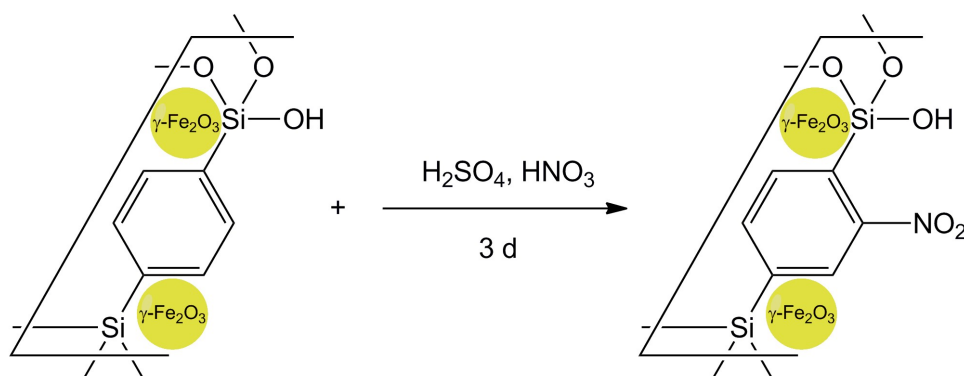


Abb. 3.104: Darstellung des magnetischen, nitrierten PMOs Fe-PMO-NO₂.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des magnetischen Fe-PMO-Si-SH (Abb. 3.105) zeigt die für das PMO-Grundgerüst üblichen Reflexe bei $2\theta = 1.94^\circ$, 11.54° , 35.30° . Von den durch die Maghemitanteile versuchten Reflexe sind nur zwei erkennbar, bei $2\theta = 34.82^\circ$ als Schulter und bei $2\theta = 43.14^\circ$.

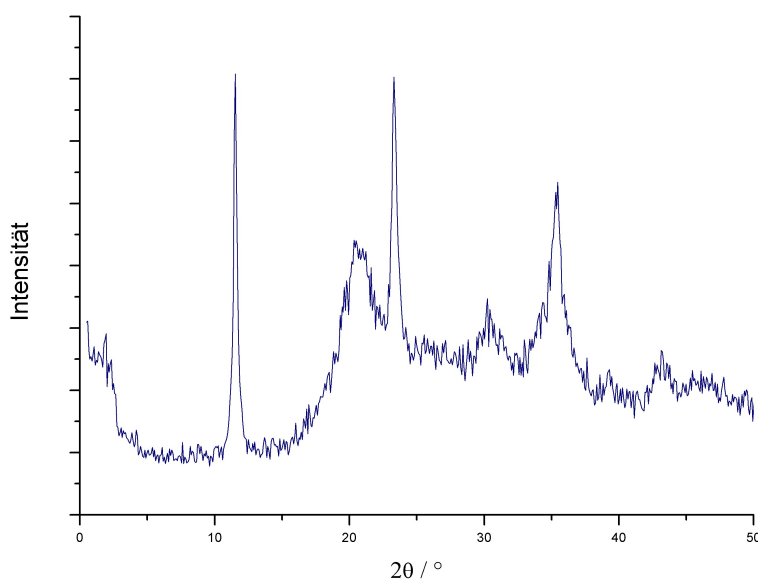


Abb. 3.105: Röntgenbeugungsreflexe von Fe-PMO-Si-NO₂ im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Die Stickstoffadsorption-Desorption Untersuchung (Abb. 3.106 oben) ergab für das Fe-PMO-NO₂ eine über Mehrfachpunkt-BET-Methode ermittelte Oberfläche von 414 m²/g und liegt damit unter dem Wert von 699 m²/g des reinen Fe-PMOs. Die Porenradienverteilung (Abb. 3.106 unten) laut BJH-Methode führt für Fe-PMO-NO₂ zu einem sehr schlechten Ergebnis. Es lassen sich zwei Maxima bei 20.7 Å und 38.2 Å erkennen, die Selektivität ist allerdings kaum noch gegeben. Aufgrund der ansonsten vorliegenden Daten (XRD Reflexe und BET Oberfläche) steht zu vermuten, dass in den Poren zurückgebliebene Stoffe mit der Messung interferieren und die BJH-Methode hier kein korrektes Ergebnis liefert.

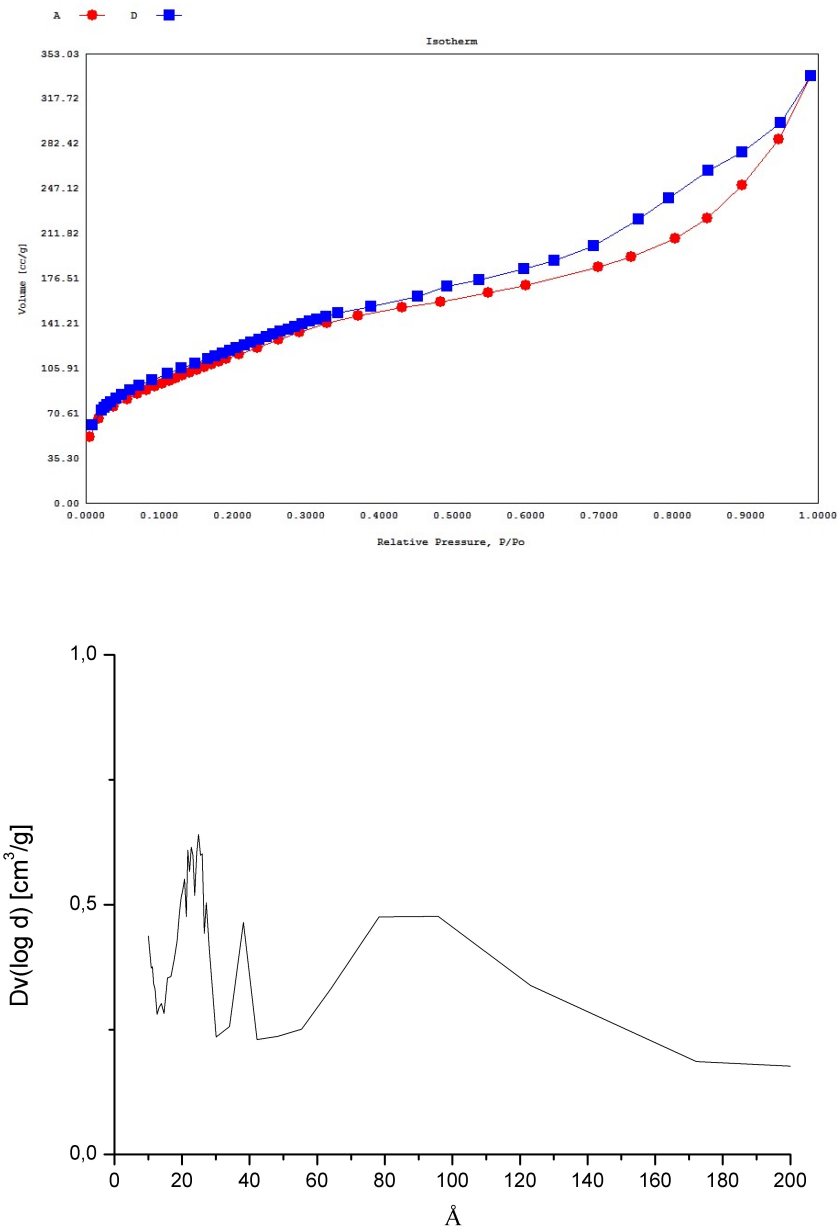


Abb. 3.106: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des magnetischen, nitrierten PMOs Fe-PMO-NO₂.

3.1.26 Synthese des magnetischen Amin-PMOs Fe-PMO-NH₂

Die Reduktion des magnetischen nitrierten PMOs Fe-PMO-NO₂ wurde der Vollständigkeit halber mit einer kleinen Menge Edukt über die bereits bekannte Syntheseroute des nicht magnetischen PMOs PMO-NO₂ getestet, obwohl die bereits bekannte Reaktivität des magnetischen, nicht nitrierten PMOs Fe-PMO gegenüber HCl vermuten ließ, dass die in der Struktur eingebauten Maghemitnanopartikel nur unzureichend vor der Einwirkung von

Salzsäure geschützt sind. Diese Vermutung erwies sich als korrekt, als sich die salzsaure SnCl_2 -Lösung nach Zugabe des Fe-PMO-NO_2 nach kurzer Zeit durch die Entstehung von FeCl_3 gelblich verfärbte.

Eine alternative, salzsäurefreie Reaktionsroute für die Reduktion der Nitrogruppe verläuft unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel.^[111]

Das magnetische Nitro-PMO Fe-PMO-NO_2 wurde in trockenem Ethanol suspendiert, mit Natriumborhydrid und Cobaltchlorid versetzt und 24 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt (Abb. 3.107). Der resultierende, vermutlich durch reduziertes Eisen und Cobalt, grünlich-schwarze Feststoff wurde magnetisch von der Lösung abgetrennt, filtriert und jeweils zweimal mit Ethanol und destilliertem Wasser gewaschen.

Laut Literatur^[111] folgte an dieser Stelle die Aufarbeitung des Rohproduktes mit HCl . Allerdings ergab sich nach Tests mit wenig Substanz rasch eine Blaufärbung der Lösung. Farbgebend war hier vermutlich das Auflösen von metallischem Cobalt. Der resultierende Feststoff zeigte auch nach längerer Lagerung keine Reaktion auf einen in unmittelbarer Nähe angelegten Magneten. Der Versuch wurde verworfen, da ohne magnetische Eigenschaften dieses PMO nicht mehr zum gestellten Ziel führen konnte.

Stattdessen wurde die Aufarbeitung mit verdünnter H_2SO_4 durchgeführt, einer Säure, gegen die sich die magnetischen Maghemitnanopartikel bereits im vorangegangenen Schritt als resistent erwiesen hatten. Die resultierende, durch Cobalt(II)sulfat violett gefärbte, Lösung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und der Kolben anschließend 20 h an einen Permanentmagneten angelegt gelagert. Eine magnetische Abtrennung des gewünschten Produktes schlug fehl, da die suspendierten Partikel keine Reaktion auf das angelegte Magnetfeld zeigten. Der Versuch wurde verworfen.

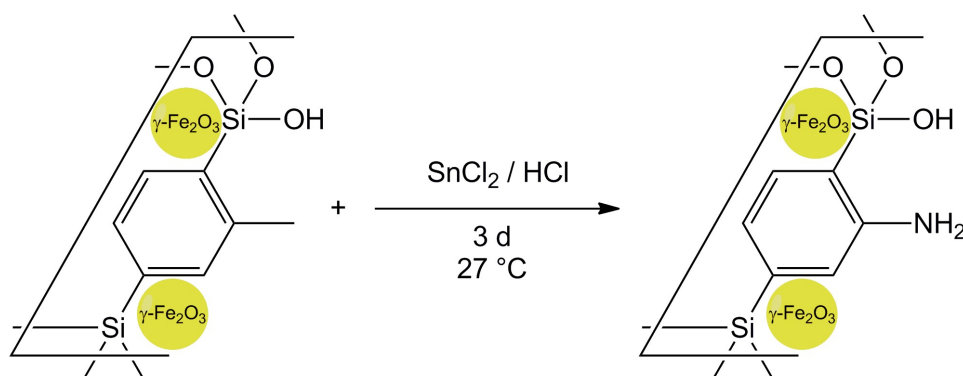


Abb. 3.107: Darstellung des magnetischen nitrierten PMOs Fe-PMO-NH_2 .

3.1.27 Grafting von (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Dimethylamino-PMOs Fe-PMO-Si-NMe₂

Nachdem bereits die nicht magnetische Variante PMO-Si-NMe₂ erfolgreich dargestellt werden konnte und festgestellt wurde, dass die Verwendung von großem Überschuss an Silan keinen nennenswerten Vorteil erbrachte, wurde die Synthese der magnetischen Varianten nur mit einer Menge zur Beladung durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften des PMOs Fe-PMO erfüllen die eingangs erwähnte Anforderung an die Abtrennbarkeit des Trägermaterials. Zu einer Suspension des magnetischen Fe-PMOs in Toluol wurde (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan zugegeben (Abb. 3.108). Als Gewichtsverhältnis wurde 1:2 (PMO:Silan) gewählt, da vorhergehende Versuche gezeigt hatten, dass eine höhere Konzentration an reaktivem Silan nur minimale Auswirkungen auf die Beladung der Oberfläche mit den gewünschten Dimethylamingruppen hat (siehe Seite 97). Die Suspension wurde 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, der hellbraune Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und in Ethanol resuspendiert. Der Kolben wurde 20 h neben einem Magneten gelagert und das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht magnetischen Niederschlag abdekantiert. Das zurückgehaltene Rohprodukt wurde mit Ethanol aufgenommen, filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das hellbraune Produkt konnte in 93%iger Ausbeute erhalten werden.

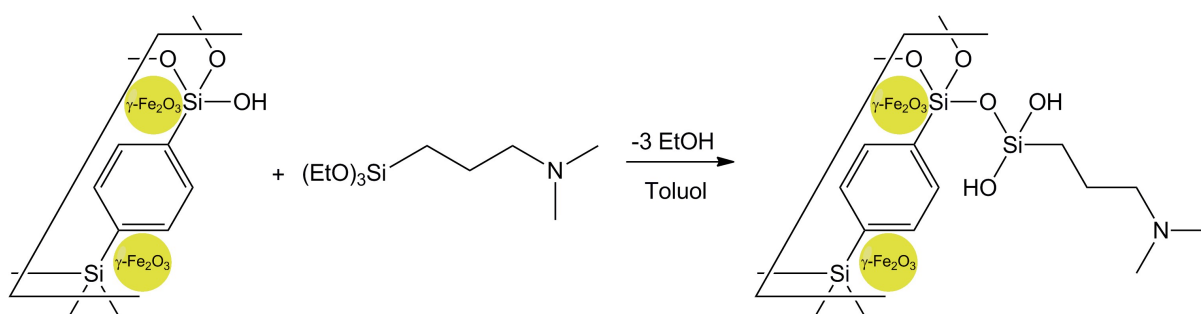


Abb. 3.108: Darstellung des aminierten magnetischen PMOs Fe-PMO-Si-NMe₂.

Die Auswertung der CHNS-Analyse ergab für das synthetisierte magnetische PMO Fe-PMO-Si-NMe₂ eine Beladung von 0.74 Dimethylaminogruppen pro Phenylenring.

Die thermogravimetrische Analyse des Fe-PMO-Si-NMe₂ (Abb. 3.109) zeigt eine ungewöhnlich schnelle Zersetzung des Grundgerüsts. Abzüglich 3.3% für Lösungsmittel

zersetzen sich unter einem Gesamtmasseverlust von 35% die organischen Anteile des Kieselgels zwischen 300°C und 650°C. Es lassen sich keine definierten Unterschiede zwischen der Zersetzung des aufgegraffeten Linkers und dem Grundgerüst erkennen. Der zweite erkennbare exotherme Schritt bei 550°C zeigt die Oxidation des Siliziums zu reinem SiO₂.

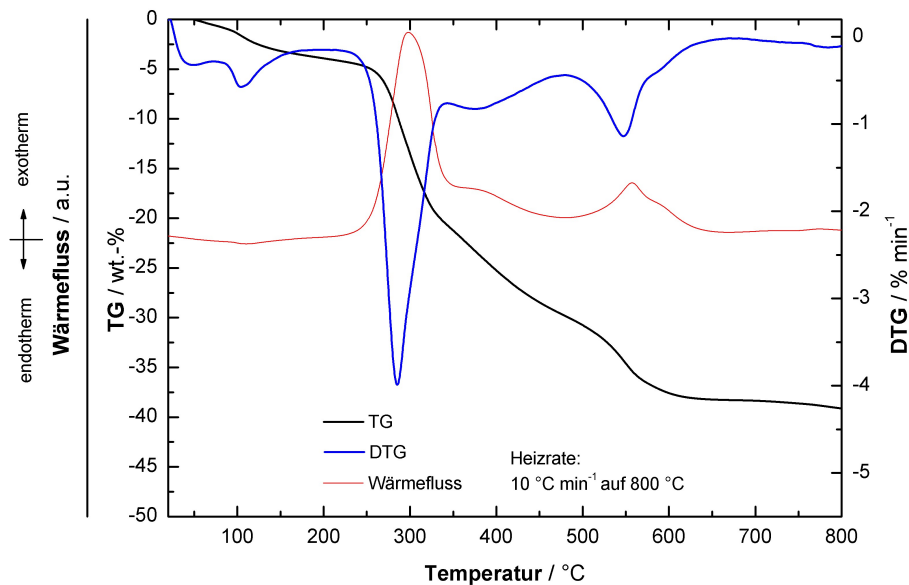


Abb. 3.109: Thermogravimetrische Analyse des magnetischen, aminierten PMOs Fe-PMO-Si-NMe₂.

Die Oberflächenanalyse mittels Stickstoffadsorption-Desorption konnte aufgrund eines Gerätedefekts nicht durchgeführt werden.

Das synthetisierte magnetische, aminierte PMO Fe-PMO-Si-NMe₂ wurde, wie auch die nicht magnetische Variante, an Aline Pasteur aus der AG Ulber Bioverfahrenstechnik, TU Kaiserslautern übersandt.

3.1.28 Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Mercapto-PMOs Fe-PMO-Si-SH

Zur Synthese einer magnetisch abtrennbaren Variante des quecksilbertragenden Katalysators PMO-Si-SHgOAc wurde der magnetische PMO mit einer aufgegrafteten Mercaptogruppe versehen. Das magnetische PMO Fe-PMO wurde in Toluol suspendiert, mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan versetzt und 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt (Abb. 3.110). Nach Filtration und Waschen mit Ethanol wurde das hellbeige Rohprodukt in Ethanol resuspendiert und 20 h magnetisch isoliert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Feststoff in Ethanol aufgenommen, filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das hellbeige Produkt konnte in 85%iger Ausbeute erhalten werden.

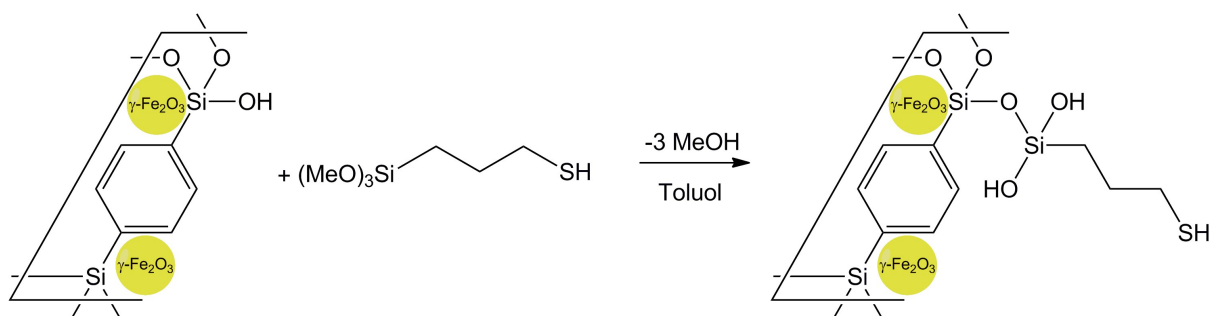


Abb. 3.110: Darstellung des magnetischen Mercapto-PMO Fe-PMO-Si-SH.

Die thermogravimetrische Analyse von Fe-PMO-Si-SH (Abb. 3.111) zeigt starke Ähnlichkeiten zu der des nicht magnetischen PMOs PMO-Si-SH. Die magnetische Variante enthält mehr Lösungsmittel, die endotherm im Bereich bis 100°C aus den Poren entweichen (Masseverlust 6.8%). Erkennen kann die zwei definierten Schritte der Oxidation des Linkers bei 300°C und der des Grundgerüsts bei 600°C. Die Linkerzersetzung lässt sich zu 6.0% bestimmen und passt gut auf den aus der CHNS-Analyse erhaltenen Massenanteil der organischen Bestandteile des Linkers von 5.8%. Der Massenverlust des Gerüsts beträgt 18.7% und befindet sich somit im erwarteten Bereich von unter 20% für einen magnetischen PMO.

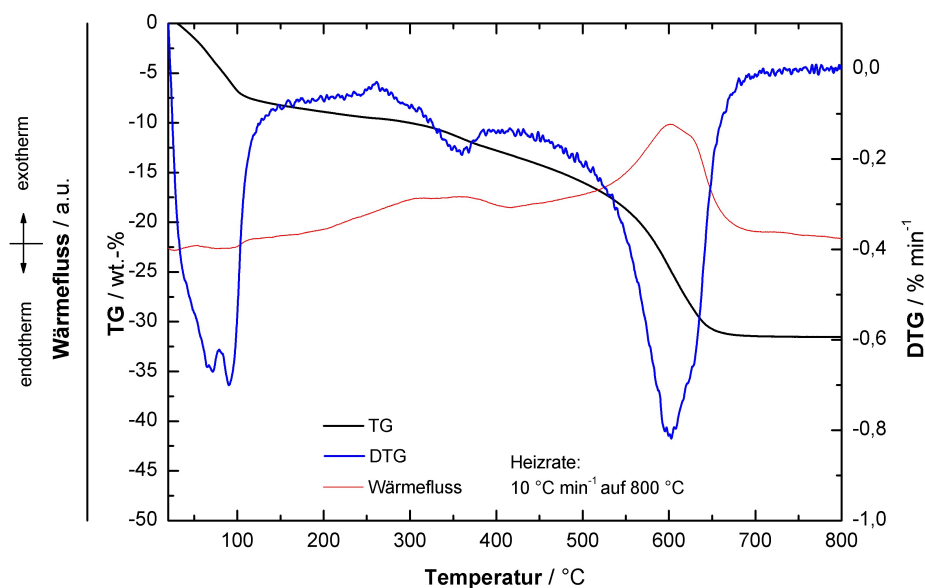


Abb. 3.111: Thermogravimetrische Analyse des magnetischen, mercaptogruppentragenden PMOs Fe-PMO-Si-SH.

Die Oberflächenanalyse per Stickstoffadsorption-Desorption (Abb. 3.112 oben) ergab nach Auswertung mittels Mehrfachpunkt-BET sehr kleine Werte für die Oberfläche von $122 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen von $0.179 \text{ m}^3/\text{g}$. Vermutlich ist die Reaktion des verwendeten Silans an den Poreneingängen dafür verantwortlich und führt während der Messung zu Diffusionsproblemen. Es ist unwahrscheinlich, dass die eingesetzten Mengen zu derart großen Änderungen an der Oberflächenbeschaffenheit führen. Auch die Porenradienverteilung (Abb. 3.112 unten) zeigt zu kleine Werte auch wenn weiterhin ein Maximum bei 38.47 Å zu erkennen ist.

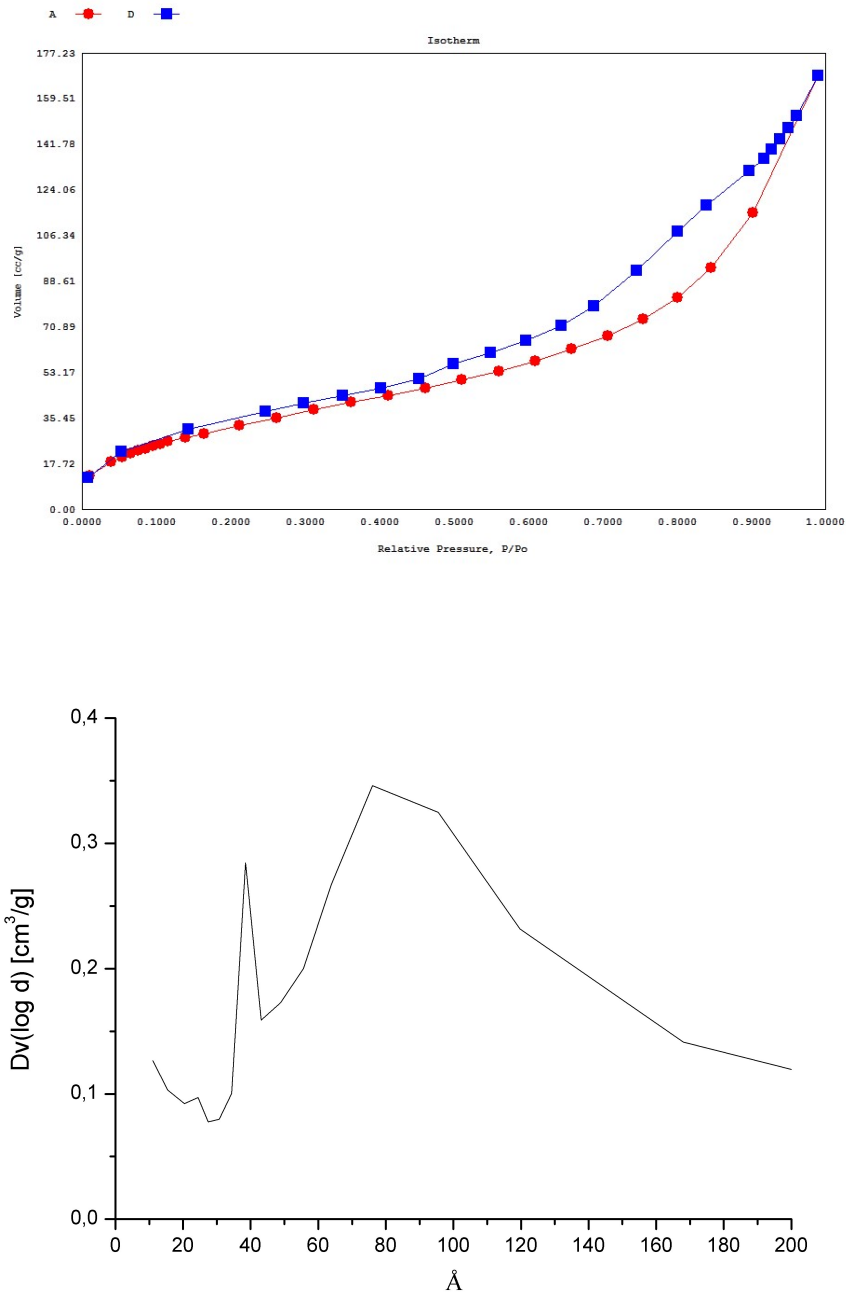


Abb. 3.112: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme (oben) und Porenradienverteilung (unten) des magnetischen, mercaptogruppentragenden PMOs Fe-PMO-Si-SH.

3.1.29 Synthese von magnetischen Nanopartikeln mit endständig aminiertem Coating

Im Rahmen des MAGNENZ Forschungskollegs sollten magnetische Nanopartikel mit endständig aminiertem Coating entwickelt werden. Ausgehend von Laulactam wurde das Beschichtungsmaterial hergestellt.

3.1.29a Synthese von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid

Für die Ringöffnungsreaktion wurde Laulactam in konzentrierter Salzsäure 16 h^[112] bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.113). Der farblose, kristalline Niederschlag wurde nach dem Abkühlen abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 91%.

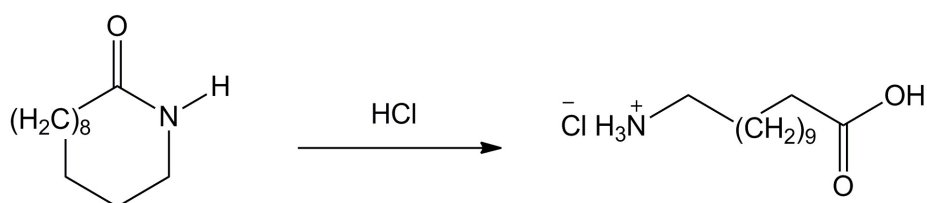


Abb. 3.113: Darstellung von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid.

Im ¹H-Spektrum lassen sich, neben Verunreinigungen, die Signale der Alkylkette im Bereich von 3.5 - 1.0 ppm erkennen. Die weiter ins Tieffeld verbobenen Signale werden von den Protonen verursacht, die näher an den beiden funktionellen Gruppen liegen.

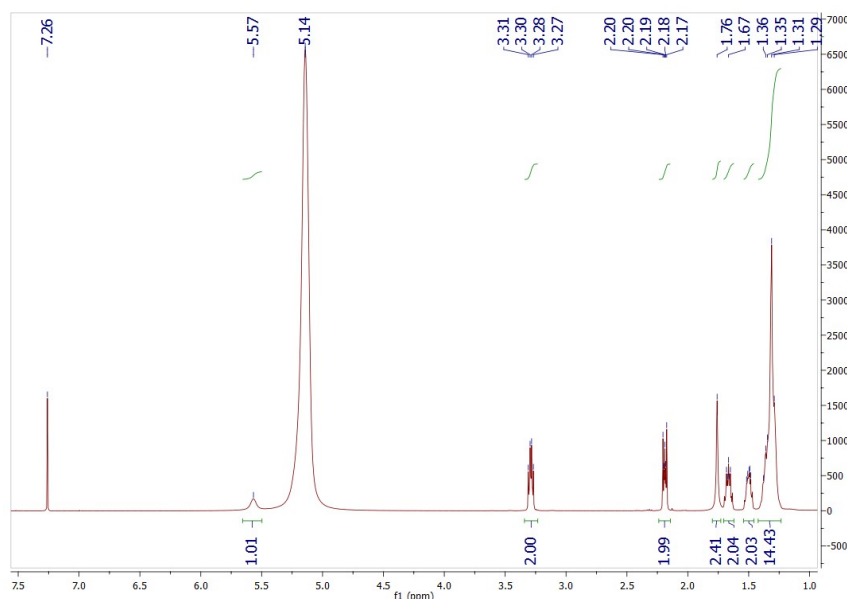


Abb. 3.114: ^1H -NMR-Spektrum von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid.

3.1.29b Synthese von Ethyl-12-aminododekanoat

Thionylchlorid wurde tropfenweise und unter ständigem Rühren zu Ethanol gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid wurde in äquimolarer Menge zugegeben, 16 h bei 25 °C und weitere 6 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt (Abb. 3.115)^[112]. Das überschüssige Thionylchlorid wurde zusammen mit dem Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgetrennt und der zurückgebliebene farblose, kristalline Feststoff in einer 1:1-Mischung aus Wasser und THF aufgenommen. Die Lösung wurde unter Rühren mit Natriumcarbonat in kleinen Portionen versetzt. Nach kurzer Standzeit wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase erneut mit Natriumcarbonat versetzt und mit frischem THF extrahiert. Aus den zusammengeführten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel entfernt und Ethyl-12-aminododekanoat konnte als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

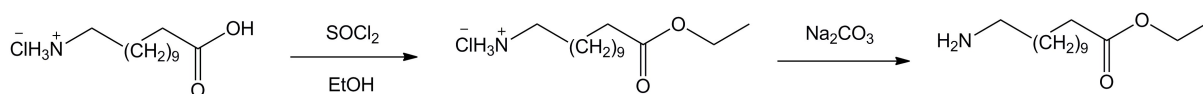


Abb. 3.115: Darstellung von Ethyl-12-aminododekanoat.

3.1.29c Synthese und Aufbringen auf Maghemitnanopartikel von Ethyl-12-amino-*N*-hydroxydodekanimidat

Das in der vorgehenden Reaktion erhaltene Ethyl-12-aminododekanoat wurde in einer 50%igen Lösung von Hydroxylamin in Wasser aufgenommen und 24 h bei 40°C gerührt. Destilliertes Wasser und Maghemitnanopartikel, suspendiert in Ethanol, beides ebenfalls auf 0 °C gekühlt, wurden zugesetzt und die Suspension unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur 24 h gerührt. Die gecoateten Maghemitnanopartikel wurden magnetisch abgetrennt, filtriert, mit Ethanol gewaschen, in Ethanol aufgenommen und zur weiteren Verwendung im MAGNENZ-Forschungskolleg an Claudia Klewitz der AG Lämmel am Umwelt-Campus Birkenfeld übersandt.

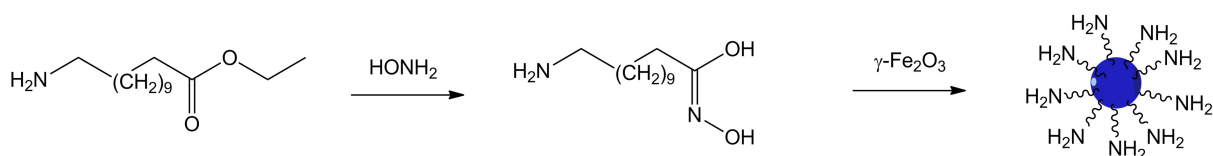


Abb. 3.116: Darstellung und Aufbringen auf Maghemitnanopartikel von Ethyl-12-amino-*N*-hydroxydodekanimidat.

Zum Aufbringen des Coatings auf die Maghemitnanopartikel wurde hier eine *in situ* Methode gewählt um der Rückreaktion des Imidats bei Vorhandensein des für die Reaktion nötigen Wassers vorzubeugen. Unter Berücksichtigung des *Prinzips von Le Chatelier*, auch Prinzip des kleinsten Zwangs genannt, reagiert das gebildete Imidat mit der Oberfläche der Partikel, wird also aus dem System entfernt und ist somit für die Nachbildung durch das System zum erneuten Einstellen des Gleichgewichts bevorzugt.

3.1.30 Beschichtung von Maghemitnanopartikeln mit SiO_2

Im Rahmen des MAGNENZ Forschungskollegs sollten magnetische Partikel hergestellt werden, die als Trägermaterial für Enzyme zum Einsatz in Wein dienen können. Dafür musste sichergestellt werden, dass keine Stoffe an die umgebende Lösung abgegeben werden, da eine Verunreinigung des Lebensmittels vermieden werden musste. Zu diesem Ziel sollten magnetische Maghemitnanopartikel mit einer Siliziumoxidschicht überzogen werden (eng.

coating), um im Allgemeinen sicherzustellen, dass keine Reaktionen zwischen den Partikeln und dem Wein stattfinden und im speziellen das Eisenoxid gegen die Einwirkung der im Wein vorhandenen Säuren geschützt ist. Die SiO₂-Oberfläche ist dagegen weiterhin für die Modifikation mittels Grafting zugänglich.

Zur Beschichtung der magnetischen Maghemitanopartikel mit einer Silikatschicht wurden die Partikel nach Literaturvorschrift^[xx] in einer 10:1 Mischung von Ethanol in Wasser suspendiert und im Ultraschallbad 30 min behandelt. Nach Zugabe von Ammoniaklösung wurde in Ethanol gelöstes TEOS langsam über einen Zeitraum von 30 min zugetropft und die Suspension 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel wurden magnetisch abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und in Ethanol zur Lagerung und späteren Verwendung suspendiert. Die Partikel wurden an Marvin J. Ferner der AG Raddatz an der Hochschule Trier übersandt.

Nach Einsatz der Partikel^[113] wurde festgestellt, dass eine erheblich Erhöhung der Eisenkonzentration in den Testlösungen vorlag. Die Silikatschicht um die Eisenpartikel konnte das Austreten in die Säuren (u. a. Weinsäure) enthaltende Lösungen nicht genügend verhindern. Daraufhin wurde der Beschichtungsvorgang unter Einsatz einer erhöhten Menge TEOS wiederholt um die Schichtdicke um die Partikel zu erhöhen und so die Partikel besser gegenüber den Säuren abzuschirmen. Auch diese Modifikation brachte keine ausreichende Verringerung der Eisenkonzentration in den Testlösungen.

3.2 Katalyseexperimente

Als chemisch und thermisch weitgehend inerte Materialien mit hoher Oberfläche bieten PMOs gute Voraussetzungen, um als Trägermaterial zur Heterogenisierung von Katalysatoren zu dienen. Die dargestellten PMOs PMO-Si-SHgOAc und PMO-Si-NP₂-Rh sollten anhand von literaturbekannten Katalysen auf ihre Einsetzbarkeit getestet werden.

3.2.1 Katalytische Wasseraddition

Als erste Testreaktion zur Eignung der dargestellten PMOs als Träger für katalytisch aktive Systeme wurde die Wasseraddition (Hydratisierung) an eine C-C-Dreifachbindung gewählt. Diese Reaktion benötigt einen Katalysator und das Vorliegen einer (Lewis-)Säure, da Wasser alleine nicht elektrophil genug ist. Ein geeigneter Katalysator für dieses System sind Quecksilber(II)ionen.^[114]

1-Hexin trägt mit der endständigen Alkingruppe eine einfach zugängliche Dreifachbindung. Da es in Wasser nur schwer löslich ist,^[115] lässt sich hier nach Abschluss der Reaktion das Produkt 2-Hexanon, ebenfalls schlecht löslich in Wasser,^[116] zur Ausbeutebestimmung zusammen mit eventuell nicht abreagierten Resten des Edukts leicht abtrennen.

Die hier (Abb. 3.117) durchgeführte, quecksilberkatalysierte direkte Wasseraddition führt zum Markovnikov-Produkt, das anti-Markovniko-Produkt würde eine Hydroborierung mit anschließender oxidativer Aufarbeitung liefern.

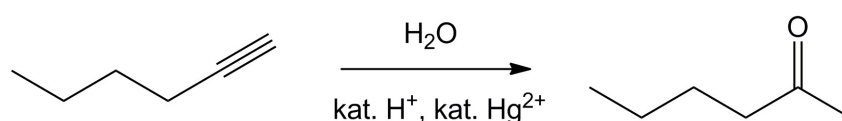


Abb. 3.117: Darstellung von 2-Hexanon durch quecksilberkatalysierte Addition von Wasser an 1-Hexin.

Nach Zugabe in Wasser steht das heterogenisierte Quecksilbermonoacetat im Gleichgewicht mit der dissoziierten, heterogenisierten Form als Quecksilberkation und gelöstem Acetatanion. Abb. 3.118 zeigt den Katalysezyklus von 1-Hexin zu Hexanon. An die Dreifachbindung koordiniert das Lewis-acide Quecksilber(II)ion und bildet ein cyclisches Mercuriniumion. Nach Angriff des Wassers wird die verbliebene Doppelbindung protoniert

und das Quecksilber im nächsten Schritt unter Rückbildung des ursprünglichen Katalysatorsystems abgespalten. Das als Zwischenprodukt gebildete Hexenol lagert über die Keto-Enol-Tautomerie zum Endprodukt Hexanon um.

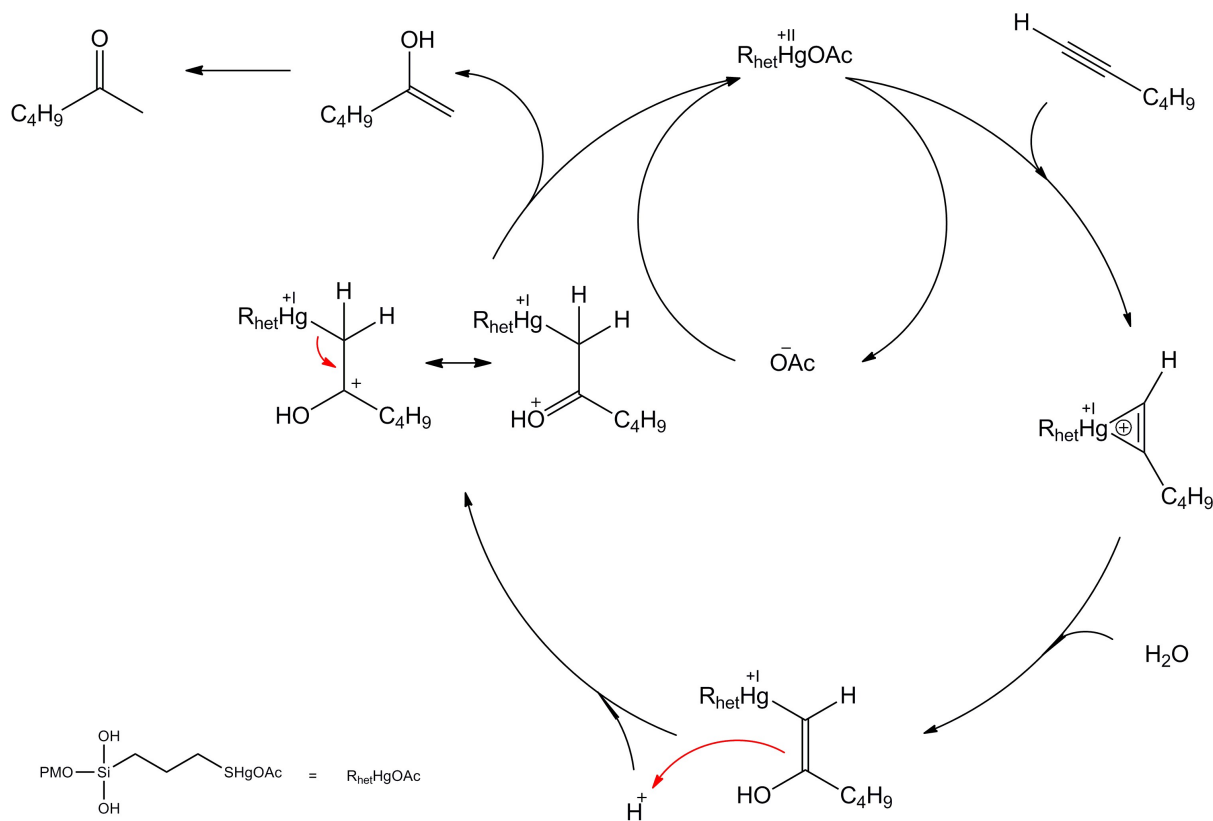


Abb. 3.118: Katalysezyklus der Addition von Wasser an eine C-C-Dreifachbindung über Quecksilber(II)ionen.^[117]

Die Katalysen wurden durchgeführt, indem der Katalysator PMO-Si-HgOAc in Wasser suspendiert wurde, 1-Hexin und zwei Tropfen Säure zugegeben wurden und die Mischung 12 bis 96 h bei Raumtemperatur bzw. bei 80 °C (siehe Tabellen 3.1 und 3.2) gerührt wurde. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Suspension mit CDCl_3 versetzt, 1 min gerührt, die organische Phase abgetrennt und diese NMR-spektroskopisch untersucht.

Hierbei stellte sich heraus, dass die Reaktion unabhängig von der gewählten Säure und der Temperatur keinen Umsatz ergab. Auch nach Erhöhung der eingesetzten Menge an Katalysator konnte keine Katalyse nachgewiesen werden. Die Hypothese war, dass der Funktionalisierungsgrad des zuerst synthetisierten, Mercaptogruppen-tragenden PMOs an SH-Gruppen so hoch war, dass aufgrund der dichten Beladung der Oberfläche zwei dieser

Gruppen an ein Quecksilber(II)ion koordinieren konnten (Abb. 3.119). Daraus folgte die vollständige Desaktivierung des Quecksilbers für jedwede katalytische Umsetzung, da die Mercaptogruppen unabhängig vom Vorliegen anderer Reagenzien an das Quecksilberion koordiniert blieben und somit keine katalytische Aktivierung der Dreifachbindung erfolgte. Wasser konnte somit nicht addiert werden.

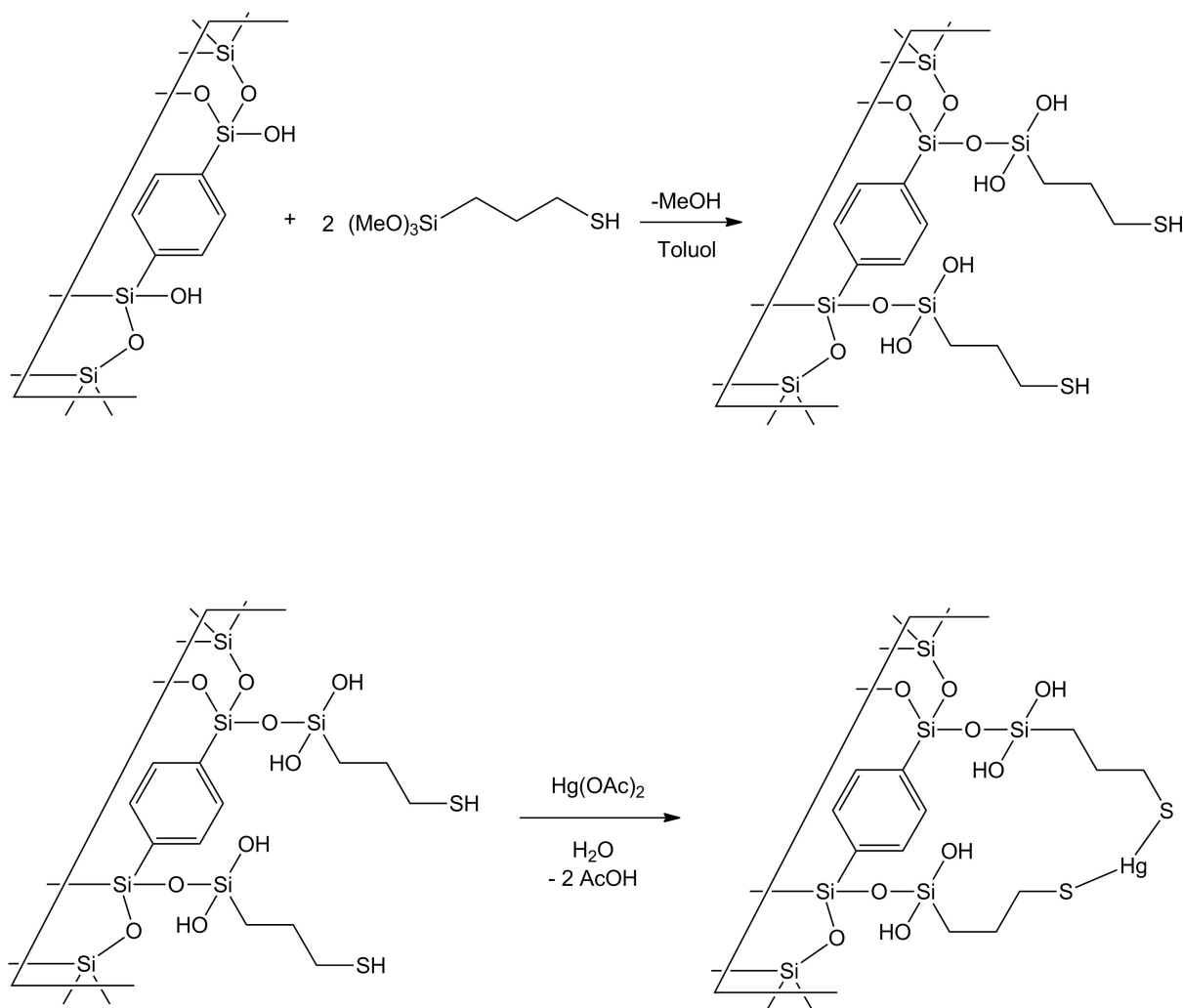


Abb. 3.119: Doppelkoordination von Mercaptogruppen an Quecksilber(II) und daraus folgende Desaktivierung.

Daraufhin wurde die Synthese des PMO-Si-SH wie bereits oben beschrieben unter Einsatz von deutlich weniger Silan wiederholt und mit dem so hergestellten Produkt analog verfahren.

Mit dem so synthetisierten, heterogenisierten Quecksilberkatalysator konnten Umsätze für die Wasseraddition auf Hexin nachgewiesen werden.

Der Umsatz wurde über zwei sich nicht überlagernde ^1H -NMR-Signale von 1-Hexin respektive 2-Hexanon ermittelt. Verglichen wurde das Signal der zwei Methylenprotonen am C3-Atom des 1-Hexins mit dem der drei Methylprotonen am C1-Atom des 2-Hexanons. Die Methylenprotonen liefern hier ein Dublett eines Triplets bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.19$ ppm, die Methylprotonen ein Singulett bei $\delta = 2.09$ ppm. Den gesuchten Umsatz erhält man durch einfaches Ins-Verhältnis-Setzen der Integrale der Signale unter Berücksichtigung der Anzahl der verursachenden Protonen. Das hier gezeigte Spektrum (Abb. 3.120) ist eine Überlagerung zweier ^1H -NMR-Spektren der jeweils als Reinstoff vermessenen Substanzen 1-Hexin (blau) und 2-Hexanon (rot). Markiert sind die zur Umsatzbestimmung genutzten Signale mit ihren jeweiligen Integralen im Reinstoff. Die Integrale wären beim theoretischen Vorliegen einer 1:1-Mischung beider Stoffe ebenfalls im Verhältnis 2:3 zu erwarten.

Aufgrund der Menge der zugesetzten Säuren verursachen diese keine erkennbaren Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Ihr Einfluss auf die Integrale zur Bestimmung der Ausbeute konnte ignoriert werden.

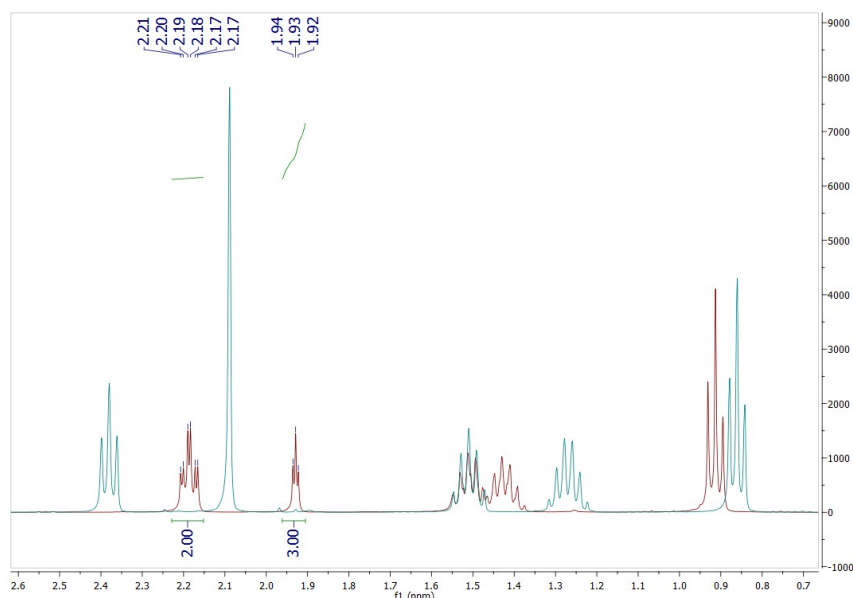


Abb. 3.120: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren von 1-Hexin (blau) und 2-Hexanon (rot) mit für die Ausbeutebestimmung verwendeten Signalen.

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen der quecksilberkatalysierten Addition von Wasser an 1-Hexin, Katalysatormasse 5 mg PMO-Si-SHgOAc.

	Säure	Temperatur / °C	Zeit / h	Umsatz / %
1	--	25	12	0.2
2	--	80	12	1.1
3	H ₂ SO ₄	25	24	1.4
4	AcOH	25	24	0.2
5	Propionsäure	25	24	0.2
6	Ölsäure	25	24	0.2
7	H ₂ SO ₄	80	24	3.3
8	AcOH	80	24	1.2
9	Propionsäure	80	24	1.6
10	Ölsäure	80	24	1.2

Tabelle 3.2: Reaktionsbedingungen der quecksilberkatalysierten Addition von Wasser an 1-Hexin, Katalysatormasse 25 mg PMO-Si-SHgOAc.

	Säure	Temperatur / °C	Zeit / h	Umsatz / %
11	H ₂ SO ₄	80	24	22.3
12	H ₂ SO ₄	80	96	33.4
13	AcOH	80	24	10.3
14	AcOH	80	96	23.6
15	Propionsäure	80	24	9.5
16	Propionsäure	80	96	28.8
17	Ölsäure	80	24	10.7
18	Ölsäure	80	96	25.6
19	Oktansäure	80	24	10.2
20	Oktansäure	80	96	25.2

Das hier getestete Katalysatorsystem lieferte keine guten Ergebnisse. Die Umsätze mit Einsatz von 5 mg PMO-Si-SHgOAc lagen, unabhängig von der Temperatur, alle im niedrigen einstelligen Bereich. Die Erhöhung der Menge auf 25 mg PMO-Si-SHgOAc verbesserte die Ergebnisse deutlich, aber auch hier waren die Umsätze im Bereich von 10-30% zu finden. Auch die benötigte Temperatur von 80°C und Zeit von 96 h um den besten Wert von 33.4% zu erreichen, stehen in keinem guten Verhältnis zu reinem Quecksilberacetat. Dieses kann mit Spuren von Schwefelsäure die hier getestete Reaktion innerhalb von weniger Stunden und bei 25°C quantitativ durchführen. Positiv ist allerdings, dass die Katalyse trotz Anbindung an

Mercaptogruppen durchführbar war und somit die elektronischen Eigenschaften von Quecksilber nicht soweit geändert wurden, dass keine Reaktion mehr stattfand.

Tests zur Menge des in die Reaktionslösung abgegebenen Quecksilbers wurden parallel zu den Katalyseexperimenten durchgeführt. Als Vergleichswert diente hier ein analog zur Katalyse aufgebauter Versuch bei dem anstelle des quecksilbertragenden PMOs PMO-Si-SHgOAc dessen Vorstufe PMO-Si-SH eingesetzt wurde.

Für beide Ansätze wurden 40 mg PMO-Si-SH bzw. PMO-Si-SHgOAc eingesetzt, 20 ml Wasser, 5 ml Hexin und 2 Tropfen Propionsäure zugegeben und 24 h bei 80 °C gerührt. Jeweils 1 ml CDCl_3 wurde zugegeben, 1 min gerührt und nach Phasentrennung aus der Wasserphase 10 ml entnommen. Diese wurden mit jeweils 50 ml Wasser versetzt, mit 20 ml Pentan extrahiert und die organische Phase wurde großzügig, zusammen mit einem Anteil der wässrigen Phase, abgetrennt um zu vermeiden, dass organische Anteile in der zu untersuchenden Phase verbleiben. Die wässrige Phase wurde zur Abtrennung der PMOs gefiltert. Für die Blindprobe mit PMO-Si-SH wurden 36.5 ml, für die Testreaktion mit PM-Si-SHgOAc 46.5 ml abgefüllt und über Atom-Absorption-Spektroskopie (AAS) untersucht.

Die Testreaktion ergab eine Quecksilberkonzentration von 77.67 $\mu\text{g/l}$, was einer absoluten Abgabemenge von 9.32 μg nach 24 h Reaktion bei 80 °C entspricht. Aus der Beladung des PMOs mit 4.9% Quecksilber ergibt sich eine Abgaberate von 0.48%.

Aus der Beladung und den Umsätzen lassen sich die katalytischen Wechselzahlen (*turnover frequency*, TOF) und die katalytische Produktivität (*turnover number*, TON) berechnen. Die TOF berechnet sich aus der Reaktionsrate wieviel Edukt pro Zeiteinheit umgesetzt wurde geteilt durch die Menge an verwendetem Katalysator und wird in s^{-1} angegeben. Die Produktivität errechnet sich als der Quotient aus umgesetztem Edukt und Menge Katalysator. (Tab. 3.3)

Tabelle 3.3: Wechselzahlen der quecksilberkatalysierten Addition von Wasser an 1-Hexin.

	Umsatz / mmol	TOF / s ⁻¹	TON
1	0.02	0.0003	14
2	0.10	0.0018	78
3	0.12	0.0012	100
4	0.02	0.0002	14
5	0.02	0.0002	14
6	0.02	0.0002	14
7	0.29	0.0027	235
8	0.10	0.0010	86
9	0.14	0.0013	114
10	0.10	0.0010	86
11	1.94	0.0037	318
12	2.91	0.0014	477
13	0.90	0.0017	147
14	2.06	0.0010	337
15	0.83	0.0016	136
16	2.51	0.0012	411
17	0.93	0.0018	153
18	2.23	0.0011	365
19	0.89	0.0017	146
20	2.20	0.0010	360

Die gefundenen Werte für die Wechselzahl liegen im Bereich 10^{-4}s^{-1} bis 10^{-2}s^{-1} und damit unterhalb des Bereichs der für industrielle Anwendungen normal ist (10^{-2}s^{-1} bis 10^2s^{-1} ^[118]). Auch für die Produktivität ergeben sich niedrige Werte. Das hier untersuchte System fällt damit eher in den Bereich des akademischen Interesses als der praktischen Anwendung.

3.2.2 Katalytische Hydroborierung von Styrol mit einem heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator

Die üblicherweise als Homogenkatalyse durchgeführte katalytische Hydroborierung ist eine Methode zur Wasseraddition an eine Doppelbindung. Das Verhältnis der Bildung des Markovnikov- bzw. des Anti-Markovnikov-Produktes lässt sich über die Wahl des Katalysators beeinflussen^[119-120]. 1975 zeigten Kono *et al.*^[121], dass der Wilkinson-Katalysator eine oxidative Addition mit Catecholboran eingeht, gefolgt von Männig und Nöth^[122], die 1985 zeigten, dass das gebildete Addukt mit C-C-Doppelbindungen reagiert. Das durch diese

Hydroborierung dargestellte Produkt kann oxidativ mit Wasserstoffperoxid aufgearbeitet werden und liefert so den entsprechenden Alkohol. (Abb. 3.121)

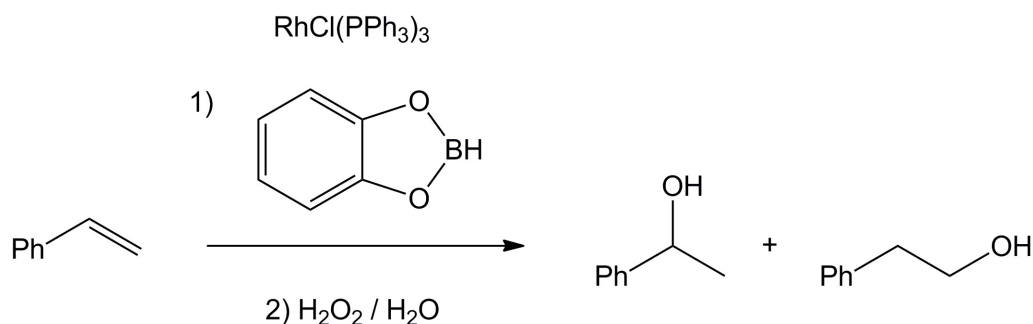


Abb. 3.121: Darstellung von 1-Phenylethanol und 2-Phenylethanol über katalytische Hydroborierung mittels Wilkinsonkatalysator.

Mechanistisch startet die Katalyse mit der Dissoziation des Triphenylphosphans (Abb. 3.122). Die freigewordenen Koordinationsstellen werden besetzt, indem das Boran oxidativ an Rhodium addiert. Rhodium koordiniert an die C-C-Doppelbindung und bildet im nächsten Schritt einen viergliedrigen Übergangszustand. Die Position des koordinierten Alkens bestimmt, ob das Markovnikov oder das Anti-Markovnikov Produkt gebildet wird. Sie hängt vom eingesetzten Katalysator ab. Der Katalysator wird durch die Abspaltung des Borans mit Rekoordination des Triphenylphosphans regeneriert. Oxidative Aufarbeitung des isolierten Borans liefert abschließend das gewünschte Produkt.

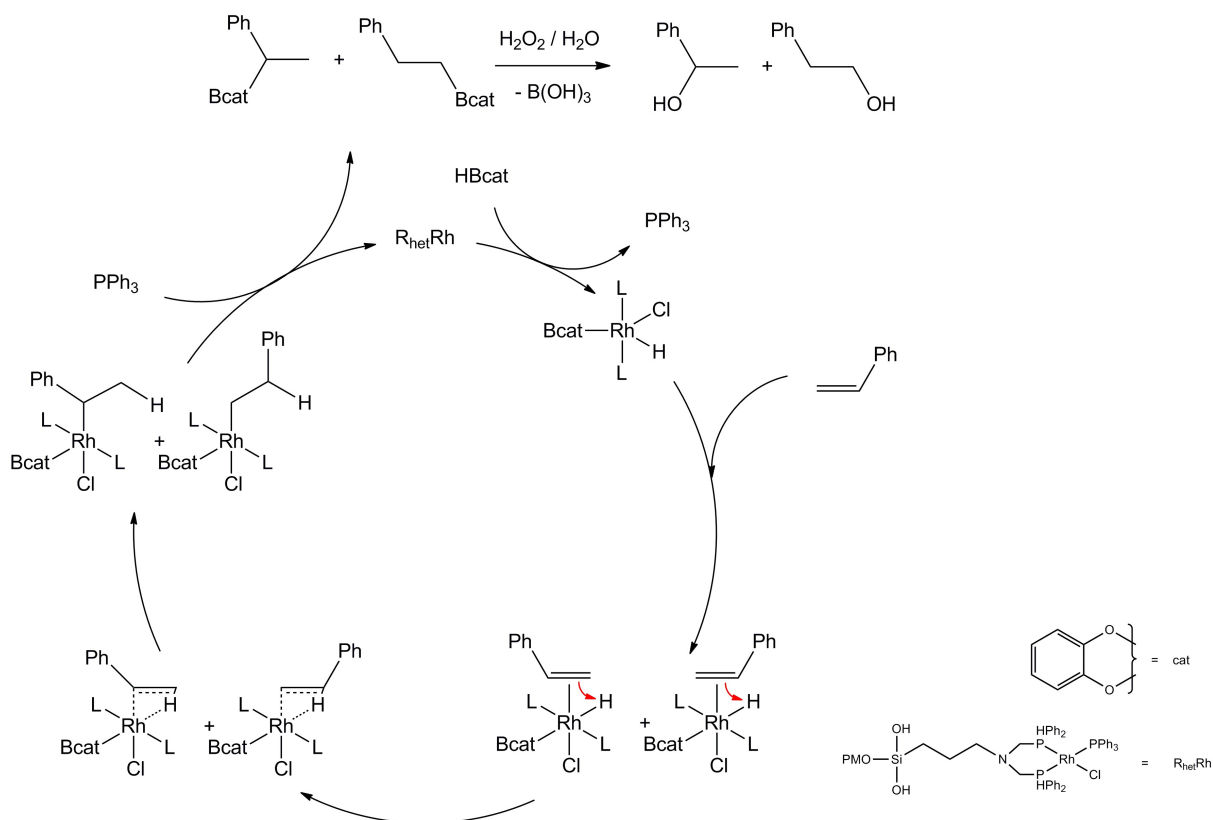


Abb. 3.122: Katalysezyklus der katalytischen Hydroborierung mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator.^[123]

Für die katalytische Hydroborierung von Styrol zu den beiden Konstitutionsisomeren 1-Phenylethanol und 2-Phenylethanol wurden unter Stickstoffatmosphäre der reine Wilkinsonkatalysator bzw. der heterogenisierte Wilkinsonkatalysator vorgelegt und Catecholboranlösung in THF sowie Styrol zugegeben. Die Lösung bzw. Suspension wurde 120 h bei Raumtemperatur gerührt, das Gemisch auf 0 °C gekühlt, mit Ethanol versetzt, Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und 5 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat zweimal mit Diethylether gewaschen und die kombinierten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Überstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Im Falle des heterogenisierten Katalysators wurde dieser zusammen mit dem ausgefallenen Feststoff nach Zugabe von Wasserstoffperoxid abgetrennt.

Zur Bestimmung der Umsätze wurden drei sich gegenseitig nicht überlagernde Signale der ^1H -NMR-Spektren genutzt. Für Styrol wurde das Dublett vom Dublett des *trans*-ständigen vicinalen Protons bei $\delta = 5.16$ ppm genutzt, für 1-Phenylethanol das Triplet der zwei Methylenprotonen am C2-Atom bei $\delta = 2.78$ ppm, und für 2-Phenylethanol das Quartett des Methylenprotons am C1 Atom bei $\delta = 4.79$ ppm.

Tabelle 3.4: Reaktionszeiten, Ausbeuten und Konstitutionsisomerenverhältnis (2-Phenylethanol : 1-Phenylethanol) der katalytischen Hydroborierung von Styrol.

Katalysator	Masse Katalysator	Zeit / h	Umsatz / %	Verhältnis
Wilkinson-Kat	1 mg	120	66	11 / 88
PMO-NP ₂ -Rh (1)	3 mg	120	57	4 / 96
PMO-NP ₂ -Rh (2)	3 mg	120	40	7 / 93

Der eingesetzte heterogenisierte Wilkinson Katalysator lieferte für die langen Reaktionszeiten von 120 h ähnliche Ergebnisse wie der in Lösung vorliegende Katalysator. Auch mit anderen literaturbekannten Rhodiumkatalysatoren für die Hydroborylierung von Styrol^[124] ist der immobilisierte Katalysator weiterhin vergleichbar, so liefert das hier eingesetzte System bis zu 57% Umsatz gegenüber den 50 - 92%igen Umsätzen der von Nguyen *et al.* getesteten System. Diese Ergebnisse entsprechen denen von Evans und Fu^[125], die für die katalytische Hydroborierung von Styrol mittels nicht heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator eine 100%ige Bildung von 1-Phenylethanol fanden.

3.2.3 Katalytische Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator

Als weitere Testreaktion für die Einsetzbarkeit des immobilisierten Wilkinsonkatalysators wurde die katalytische wasserlose Hydratisierung von Methyl-4-cyanobenzoat mit Acetaldoxim zu Methyl-4-carbamoylbenzoat gewählt.^[126] (Abb. 3.123) Dieser Reaktionstyp ist allgemein dann von besonderem Interesse, wenn die klassische, nicht katalytische Darstellung des gewünschten Produktes über Reaktionsbedingungen verläuft, die ein Weiterreagieren desselben begünstigen und so Verunreinigungen verursachen und/oder die Ausbeute verringern. Zum Beispiel verläuft die klassische Hydratisierung von Nitrilen zu Aminen in stark saurer oder basischer Umgebung und führt durch weitere Hydrolyse häufig zur Bildung der entsprechenden Carbonsäuren.^[127]

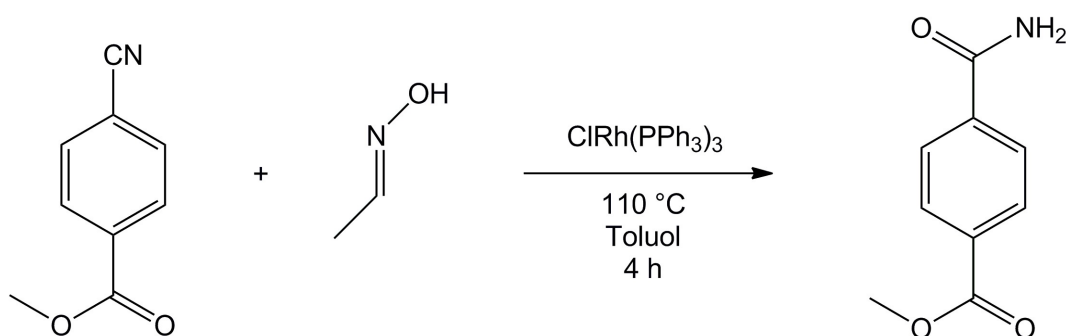


Abb. 3.123: Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat.

Im ersten Schritt des Katalysezyklus (Abb. 3.124) koordiniert die Cyanogruppe an den Katalysator. Der folgende Übergangszustand lagert um und sowohl das Proton als auch die Hydroxygruppe des Aldoxim werden auf die Cyanogruppe übertragen. Im Laufe der Reaktion wird kein Wasser frei. Nach Abspalten des gebildeten Acetonitrils bildet sich ein viergliedriger Übergangszustand aus dem der Katalysator hervorgeht. Die freie Säure ist nicht stabil und lagert zum Produkt Acetamid um.

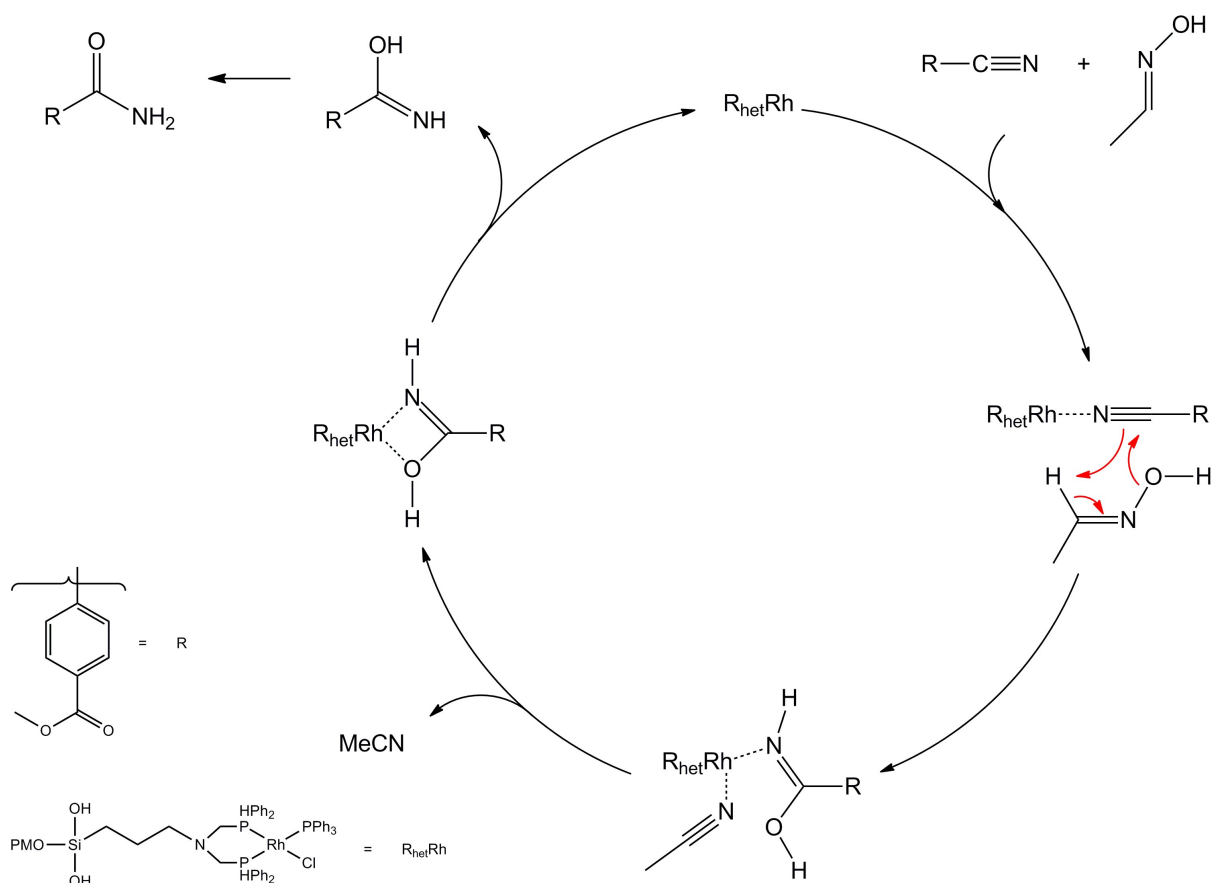


Abb. 3.124: Katalysezyklus der Bildung von Methyl-4-carbamoylbenzoat mittels heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator.^[126]

Die beiden Edukte Methyl-4-cyanobenzoat und Acetaldoxim wurden in Toluol gelöst, mit einer katalytischen Menge $PMO-Si-NP_2-Rh$ versetzt und 4 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ zum Teil entfernt, der aufkonzentrierte Rückstand mit Wasser aufgenommen und weitere 1 h bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Laut Literatur werden an dieser Stelle Verunreinigungen (u. a. das aus Acetaldoxim und dem entstandenen Acetonitril gebildete Acetamid) im Wasser gelöst und nach dem Abkühlen vom dann ausgefallenen Produkt durch Filtration abgetrennt. Da hier der Katalysator im Gegensatz zur Literatur ebenfalls als nicht lösliches Agens vorliegt, ist ein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig. Das ausgefallene und abfiltrierte Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen und anschließend in Ethanol aufgenommen. Nach Erhitzen auf 80 °C wurde 1 h gerührt, der als Feststoff verbliebene Katalysator in der Hitze abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Die Umsätze können aus dem 1H -NMR-Spektrum abgelesen werden, da zwei der Signale der aromatischen Protonen von Edukt ($\delta = 7.76$ ppm) und Produkt ($\delta = 7.88$ ppm) sich nicht

überlagern, diese jeweils von zwei Protonen verursacht werden und somit durch Integration das Produktverhältnis direkt ablesbar ist (Abb. 3.125).

Der verwendete Aufreinigungsschritt über Rekristallisation mit Ethanol verfälscht das Umsatzverhältnis nicht, da auch das Edukt Methylcyanobenzoat gut in Alkoholen löslich ist.^[128]

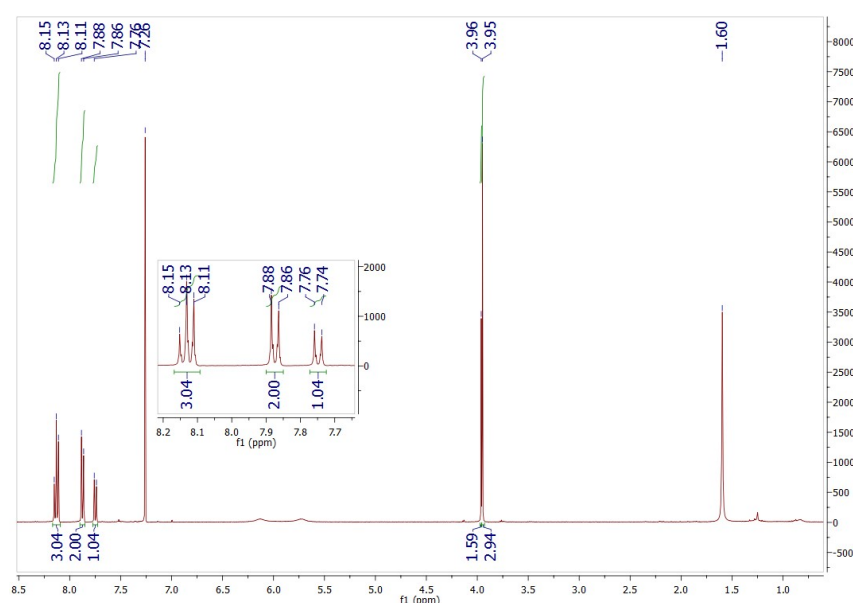


Abb. 3.125: ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemischs mit 66% Umsatz gemessen in CDCl₃.

Tabelle 3.5: Katalysatorart, -mengen und Ausbeuten der Synthese von Methyl-4-carbamoylbenzoat in Toluol nach 4 h bei 110°C bzw. 100°C.

Katalysator	Masse Katalysator	Umsatz / %
Wilkinson-Katalysator	5.8 mg	97
PMO-NP ₂ -Rh	20 mg	66
PMO-NP ₂ -Rh	70 mg	100

Der verwendete heterogenisierte Wilkinsonkatalysator erwies sich für diese Reaktion als sehr geeignet. Innerhalb der gleichen Zeit mit dem reinen, nicht immobilisierten Katalysator ergaben sich quantitative Umsätze, allein die eingesetzte Masse musste erhöht werden, was aber durch den geringeren Rhodiumanteil an der Gesamtmasse des Katalysators bedingt ist. Da allerdings die Reaktion nach 4 h fast vollständig ist, lässt sich keine Aussage über den Umsatz bis zu dieser Zeit tätigen.

Zur Untersuchung der Abgaberate von Rhodium an die Reaktionsumgebung wurde eine weiterer Katalysedurchlauf mit 40 mg PMO-Si-NP₂-Rh durchgeführt und die Menge an Wasser zum Aufreinigen des Rohproduktes nach Einengen der Lösung auf 30 ml erhöht. Wie weiter oben beschrieben, wurde 1 h bei 100 °C unter Rückfluss gerührt, im Anschluss die auf Raumtemperatur abgekühlte Mischung filtriert und aus dem Filtrat die Wasserphase abgetrennt. Diese wurde weitere zwei Mal über einen Glaswollefilter filtriert um eventuelle Reste des rhodiumtragenden PMOs abzutrennen. Die gereinigte Wasserphase wurde mittels Atomabsorptions-Spektroskopie untersucht. Als Blindwert wurde die Wasserphase einer weiteren, analog durchgeführten Reaktion verwendet, bei der anstelle von PMO-Si-NP₂-Rh PMO-Si-NP₂ verwendet wurde. Den Standard lieferte eine mit definierter Konzentration angesetzte Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I)-Lösung.

Aus dem gemessenen Wert von 0.06 mg/l ergibt sich eine absolute Abgabemenge von 1.8 µg. Mit der eingesetzten PMO-Menge und dessen Rhodiumbeladung von 1.09% ergibt sich eine Abgaberate von 0.41%.

Als Werte für die Wechselzahlen ergeben sich 0.01 s⁻¹ für den gelösten Wilkinsonkatalysator, 0.02 s⁻¹ für die Reaktion mit 20 mg PMO-NP₂-Rh und 0.01 s⁻¹ für die Reaktion mit 70 mg PMO-NP₂-Rh. Die Produktivitäten sind 192, 386 bzw. 167.

3.3 Methantrisulfonsäure

Im Rahmen der MAGNENZ-Projekte sollte die Eignung von in den Poren eines PMOs physisorbierter Methantrisulfonsäure ($\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$) zur säurekatalysierten Hydroxylierung von Ölsäure mit Ameisensäure untersucht werden. Diese Reaktion ist bereits mit dem Einsatz von Perchlorsäure bekannt. Methantrisulfonsäure stellt hier eine attraktive Alternative dar und kann bei Wahl geeigneter Lösungsmittel in den Poren eines PMOs physisorbiert bleiben, ohne ausgewaschen zu werden. Durch die hohe spezifische Oberfläche des PMOs bietet sich hier eine große Reaktionsfläche an, falls diese komplett besetzt werden kann. Bisherige Anwendungen von Methantrisulfonsäure beinhalten Wagner-Meerwein-Umlagerung, Friedel-Craft Alkylierung und Acylierungsreaktionen.^[129]

3.3.1 Einbringen von Methantrisulfonsäure in das Phenylen-PMO

Zur Heterogenisierung sollte Methantrisulfonsäure in den Poren eines PMOs physisorbiert werden. Das PMO wurde in einer wässrigen 51.6%igen Säurelösung suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Trocknung im Ölpumpenvakuum erbrachte keinen Erfolg, nach 6 h konstanten Vakuums und mit Zuhilfenahme eines Heißluftföns zum Erwärmen auf ca. 100 °C konnte das Wasser nicht vollständig entfernt werden, zurück blieb im besten Fall ein farbloser, zähflüssiger Brei. Erwärmen auf höhere Temperaturen brachte keine positiven Ergebnisse, die behandelte Stoffportion verfärbte sich erst gelblich-braun, bei andauernder Hitzeinwirkung bis zu dunkelbraun und wurde daher verworfen. Die nicht größerer Hitze ausgesetzte Portion wurde zwei Wochen über Phosphorpentoxid unter verringertem Druck im Exsikkator gelagert. Auch hier zeigte sich keine Veränderung.

Erfolg brachte der Einsatz der organischen Lösungsmittel Chloroform, Acetonitril und 1,4-Dioxan. Das PMO wurde in einer 1 : 1 Mischung des entsprechenden Lösungsmittels mit der Säurelösung suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.126). Die anschließende Trocknung im Ölpumpenvakuum erbrachte bei Acetonitril und 1,4-Dioxan gute Ergebnisse, bei Chloroform verblieb auch nach Erhitzen auf ca. 100 °C, durch Verkleben des Pulvers ersichtlich, Flüssigkeit im PMO. Die Produkte waren farblose Feststoffe.

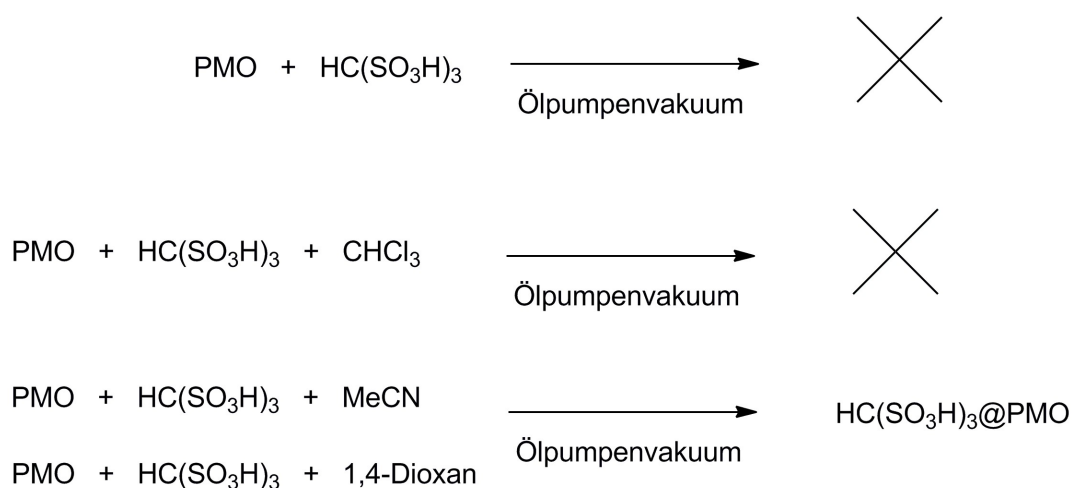


Abb. 3.126: Darstellung des mit Methantrisulfonsäure versetzten PMOs.

3.3.1.1 Chloroform

Die thermogravimetrische Analyse des mit Chloroform hergestellten, mit Methantrisulfonsäure versetzten PMOs (Abb. 3.127) zeigt die Zersetzung der Struktur beginnend bei 100 °C. Schon bei 300 °C ist dieser Prozess zum Großteil abgeschlossen, deutlich früher als für ein PMO zu erwarten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich hier beim Erhitzen die Säurestärke der Methantrisulfonsäure auf die Si-O-Bindungen auswirkt und diese spaltet. Der Gesamtmasseverlust ist deutlich höher als das theoretische Maximum von 33.3% da die gebildeten Silizium-Verbindungen flüchtig sind.

Pulverdiffraktometrische Messungen konnten aufgrund des starken Verklebens des nicht trockenen Pulvers nicht durchgeführt werden.

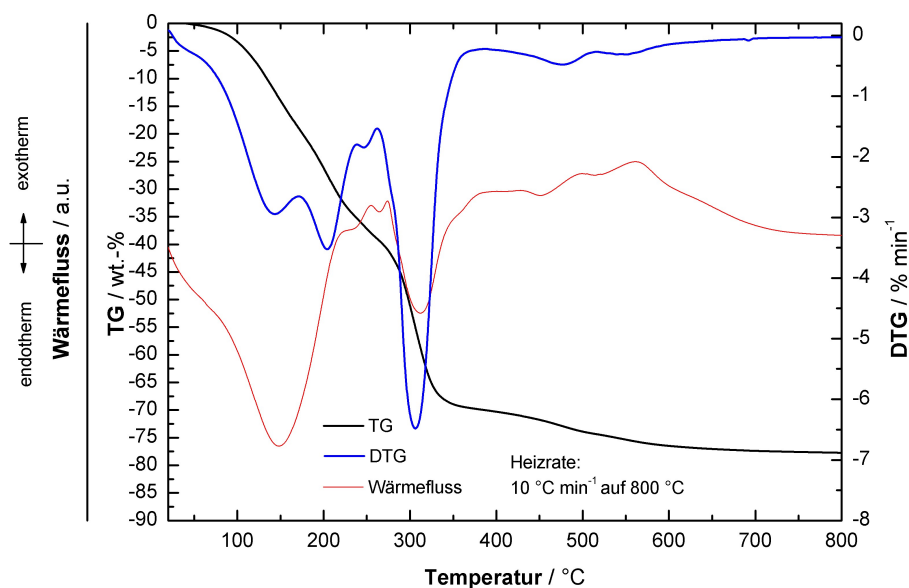


Abb. 3.127: Thermogravimetrische Analyse des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Chloroform.

Das ^1H -MAS-NMR Spektrum (Abb. 3.128) zeigt die Ringprotonen bei einer Verschiebung von 6.87 ppm, die aciden Protonen der eingebrachten Säure bei 4.75 ppm. Das einzelne Proton am Kohlenstoffatom der Säure verursacht das schwache Signal bei 0.52 ppm.

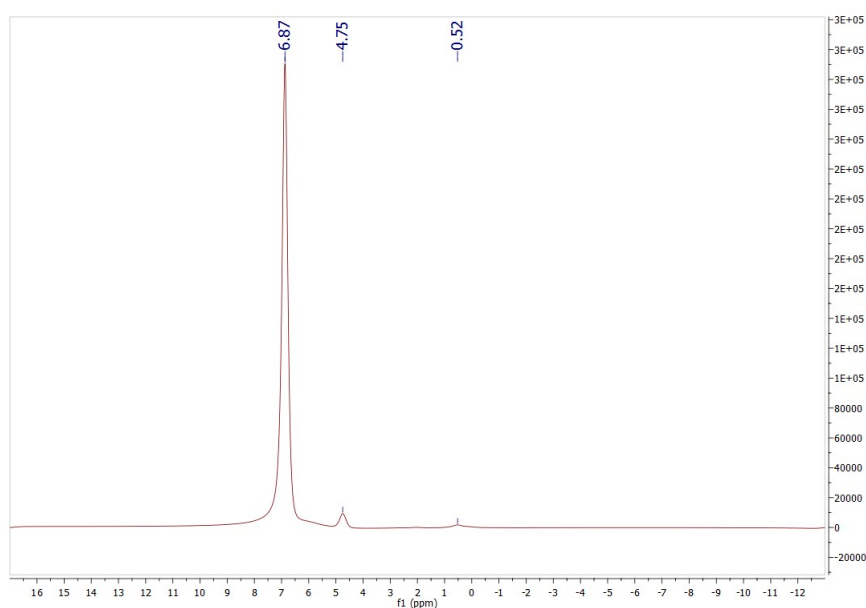


Abb. 3.128: ^1H -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Chloroform.

Im ^{13}C -CP-MAS-NMR (Abb. 3.129) erscheinen die Signale der Ringkohlenstoffatome des PMOs bei 133.0 ppm, die Signale bei 29.0 ppm und 13.2 ppm stammen beide nicht vom Kohlenstoffatom der Säure, dieses wird im Bereich um 110 ppm erwartet. Da keine weiteren Chemikalien verwendet wurden handelt es sich vermutlich um Signale von in den Poren verbliebener Templatrete.

Es sind keine Hinweise für das Vorhandensein von Chloroform vorhanden, sowohl im ^1H -MAS-NMR (erwartetes Signal bei 7.26 ppm) als auch im ^{13}C -CP-MAS-NMR (erwartetes Signal bei 77.2 ppm)

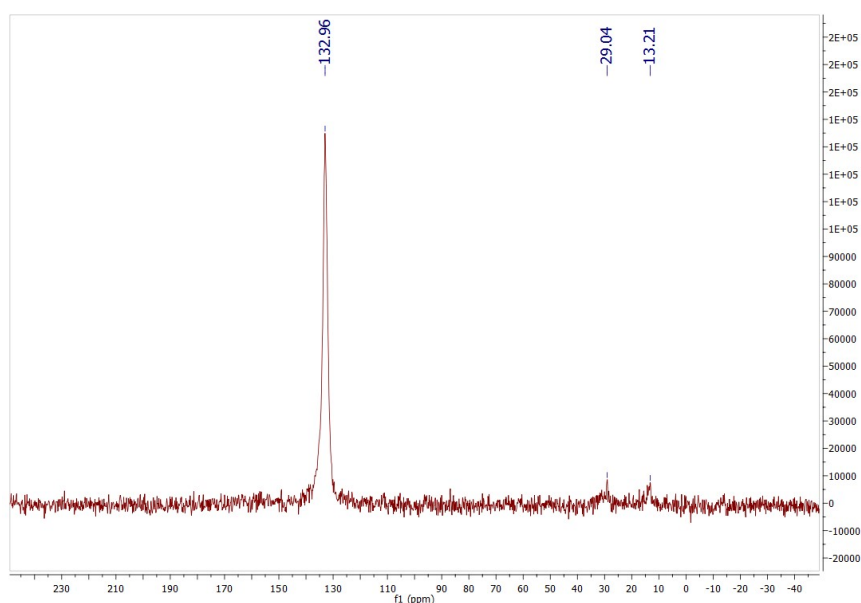


Abb. 3.129: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Chloroform.

3.3.1.2 Acetonitril

Das PMO mit eingelagerter Methantrisulfonsäure unter Verwendung von Acetonitril zeigt in der thermogravimetrischen Analyse (Abb. 3.130) keine Auffälligkeiten. In Anwesenheit von Acetonitril reicht das Vorhandensein von Methantrisulfonsäure nicht aus, um die Grundstruktur des PMOs anzugreifen. Mit einem kleinen Masseverlust und einem leicht endothermen Wärmefluss geht bei ca. 70 °C das erwartete Verdampfen von Resten des Lösungsmittels einher, bei 250 °C zersetzt sich exotherm die eingebrachte Säure und bei den erwarteten 550 °C zersetzt sich, ebenfalls exotherm die Struktur des PMOs. Aus dem

Masseverlust zwischen 250 °C und 400 °C ergibt sich eine Säurebeladung von 4 Massen-%, ein Wert der mit dem Gesamtmasseverlust von 41% und dem theoretischen maximalen Masseverlust für ein reines PMO von 33% zusammenpasst.

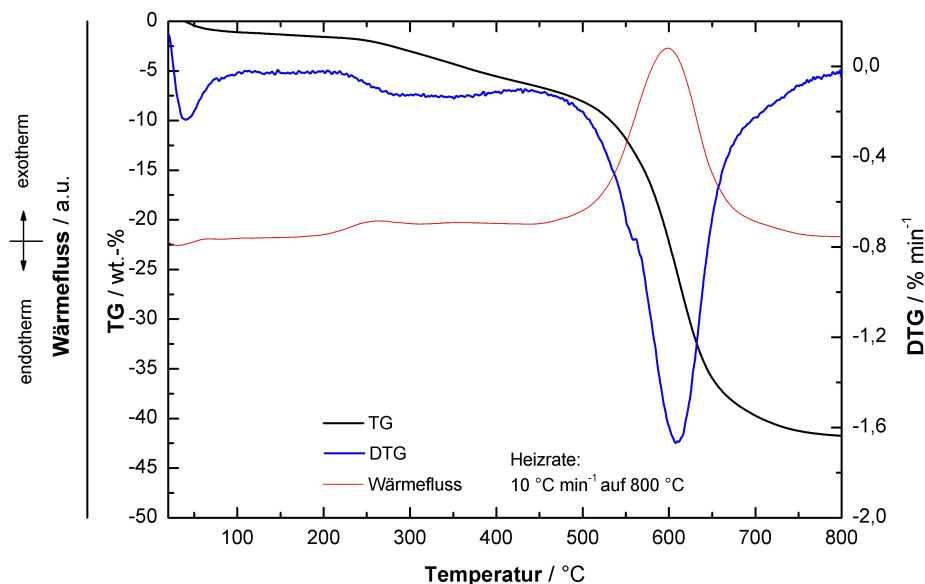


Abb. 3.130: Thermogravimetrische Analyse des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril.

Die Röntgenbeugungsreflexe des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs (Abb. 3.131) zeigen die üblichen starken Reflexionen bei $2\theta = 11.62^\circ$, 23.38° und 35.46° . Die Reflexe für die Fernordnung im Bereich $0^\circ < 2\theta < 5^\circ$ sind allerdings unerwartet abwesend. Neu ist der sehr breite Reflex im Bereich $27^\circ < 2\theta < 31^\circ$. Dieser stammt von physisorbierten Methantrisulfonsäure, die aufgrund der Beschränkung in den Poren amorph ohne Fernordnung vorliegt.

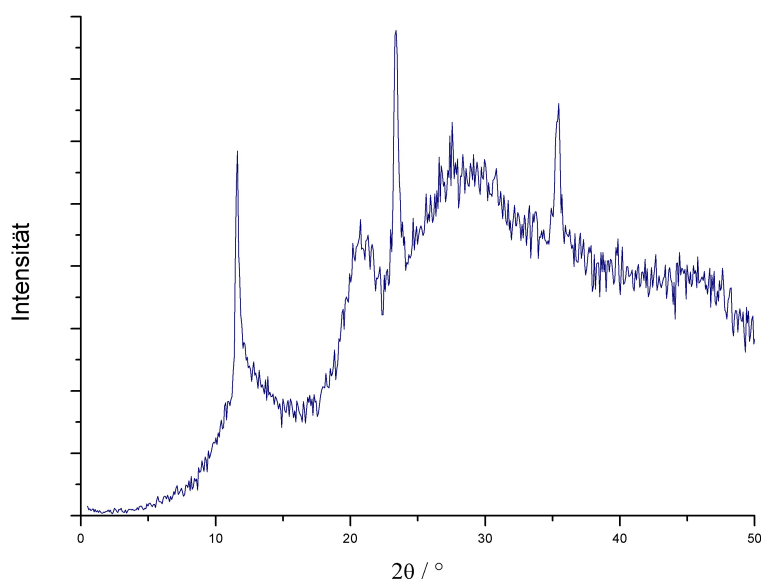


Abb. 3.131: Röntgenbeugungsreflexe des $HC(SO_3H)_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril, im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.132) zeigt wie schon beim vorhergegangenen Versuch die Signale der aromatischen Gerüstprotonen, diesmal bei 7.27 ppm, die aciden Protonen der Säure bei 6.30 ppm. Die Säure liegt in nach dem Einbringen in die Poren mithilfe von Acetonitril in einer deutlich unterschiedlichen Umgebung vor, als nach der Verwendung von Chloroform. Das Signal bei 5.31 ppm erscheint als zu stark verschoben um dem Proton am Säurekohlenstoff zugeordnet werden zu können.

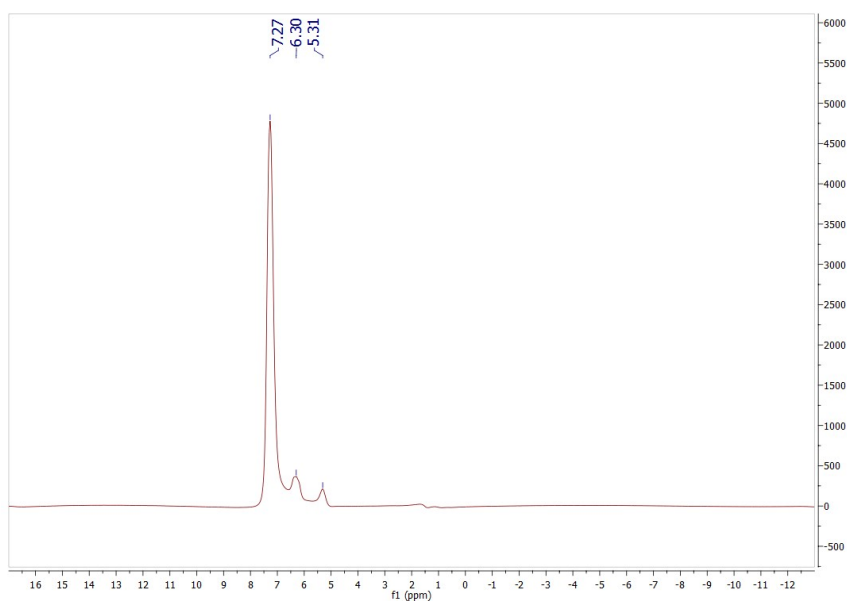


Abb. 3.132: ^1H -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril.

Das ^{13}H -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.133) zeigt als einziges Signal das der aromatischen Ringkohlenstoffatome bei 133.3 ppm.

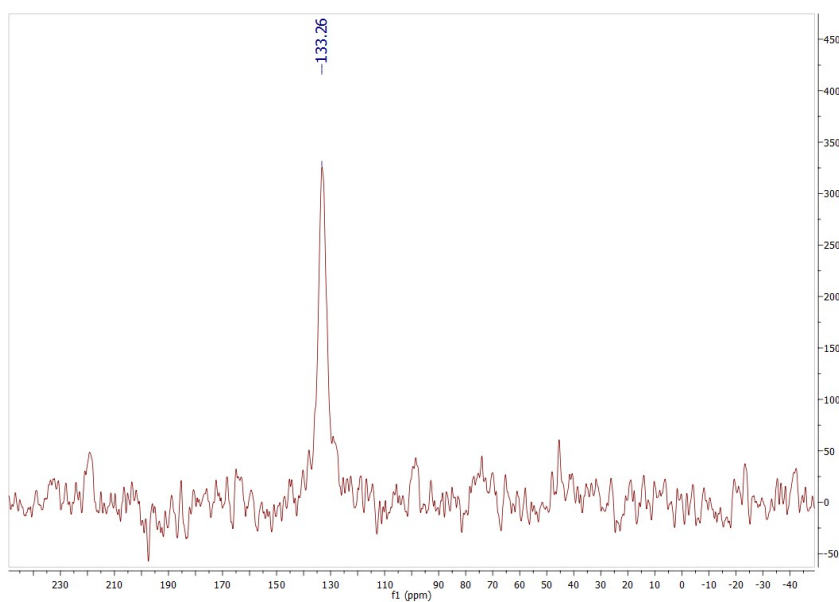


Abb. 3.133: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von Acetonitril.

3.3.1.3 1,4-Dioxan

Die thermogravimetrische Analyse des mit Methantrisulfonsäure versetzten PMO unter Verwendung von 1,4-Dioxan (Abb. 3.134) zeigt starke Ähnlichkeiten zu der des mit Chloroform synthetisierten PMOs. Auch hier erkennt man die frühe Zersetzung im Bereich 100°C bis 300°C und den sehr großen Masseverlust von fast 75%.

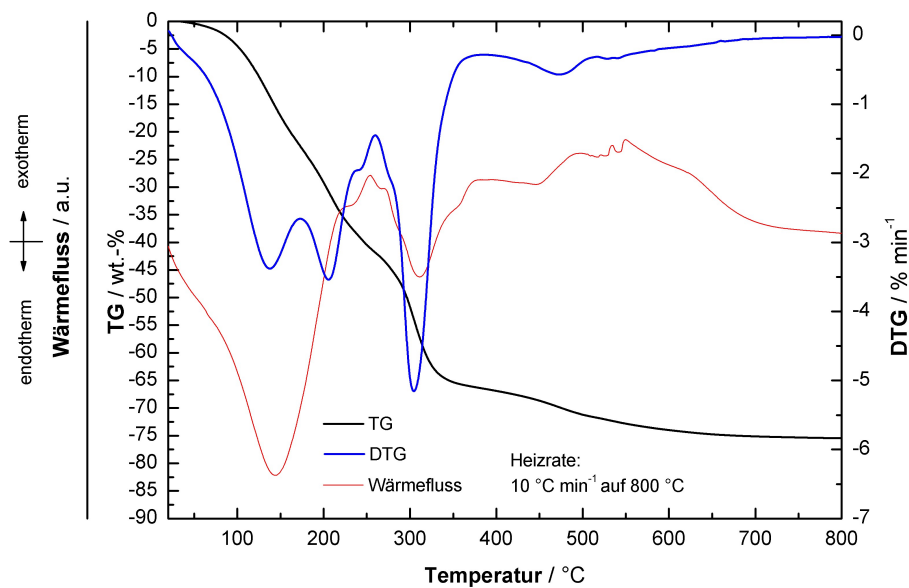


Abb. 3.134: Thermogravimetrische Analyse des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan.

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung (Abb. 3.135) zeigt die bei einem PMO erwarteten Reflexe bei $2\theta = 2.66^\circ$, 11.62° , 23.30° und 35.38° . Zusätzlich zu erkennen ist der breite Reflex im Bereich $27^\circ < 2\theta < 31^\circ$ der von der in den Poren physisorbierten Methantrisulfonsäure verursacht wird.

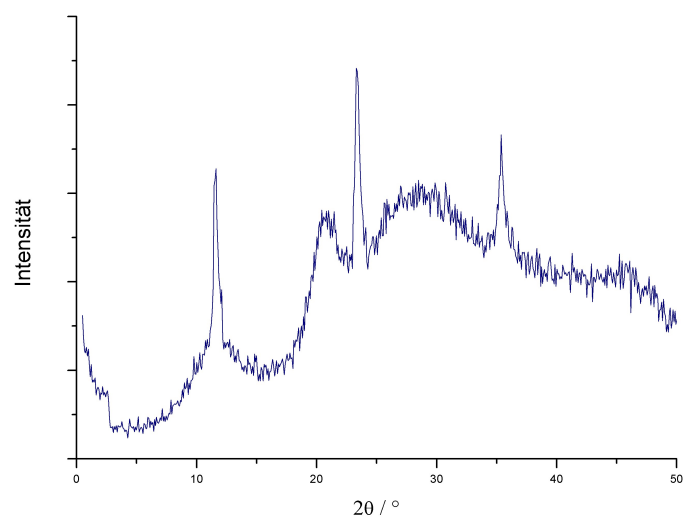


Abb. 3.135: Röntgenbeugungsreflexe des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan, im Bereich $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.136) zeigt ähnliche Signale wie die erste Probe (Chloroform), die aromatischen Ringprotonen erscheinen bei 6.81 ppm, die aciden Säureprotonen bei 4.71 ppm und das einzelne Proton am Säurekohlenstoff bei 2.74 ppm.

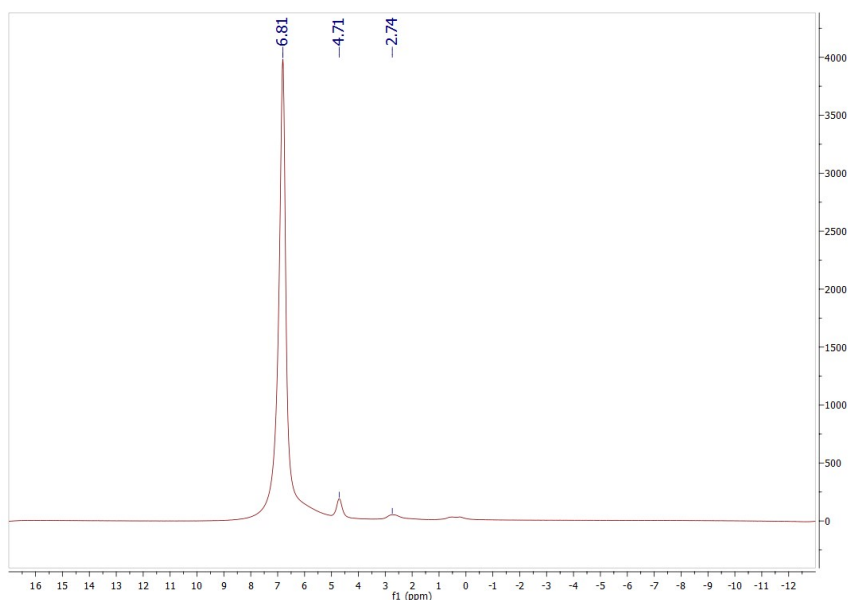


Abb. 3.136: ^1H -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan.

Das ^{13}H -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.137) zeigt die aromatischen Kohlenstoffatome bei 133.0 ppm. Das Signale bei 65.6 ppm stammt vom verwendeten Lösungsmittel 1,4-Dioxan, die weiteren Signale lassen sich nicht direkt zuordnen. Das Säurekohlenstoffatom wird bei 110 ppm erwartet, somit stammen die Signale wahrscheinlich von in den Poren verbliebenen Templatresten.

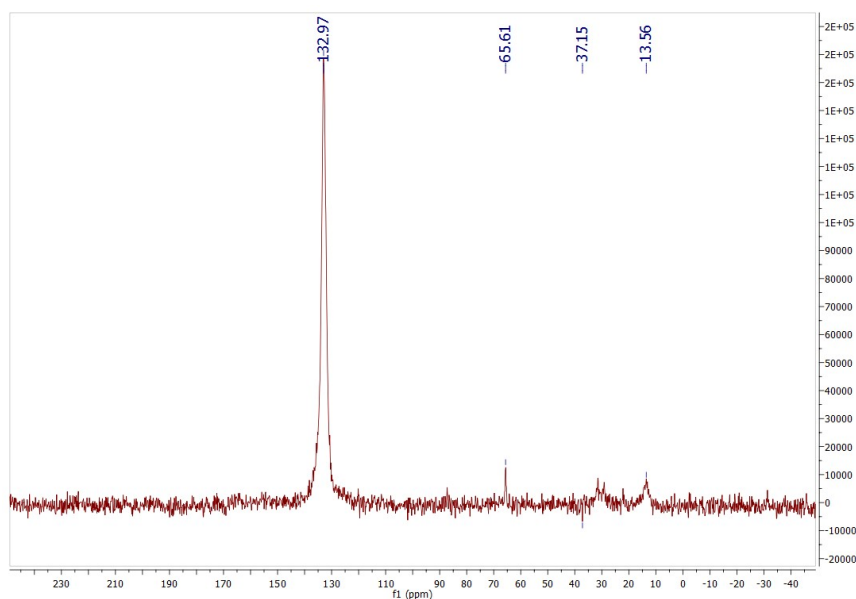


Abb. 3.137: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren des $\text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ -tragenden PMOs, dargestellt unter Verwendung von 1,4-Dioxan.

3.3.2 Kristallisation von Salzen der Methantrisulfonsäure

Trotz ihres potentiell vielfältigen Anwendungsgebietes und langer Bekanntheit seit der ersten Synthese 1868^[130] sind wenige kristallographische Untersuchungen an den Salzen dieser Säure durchgeführt worden. Die folgenden Versuche zeigen die Vielfältigkeit und Bereitwilligkeit mit der diese Salze kristallisieren.

Zur Darstellung der Salze wurde eine 51.6%ige Lösung der Säure in Wasser mit einer Auswahl an Metallcarbonaten und -acetaten, außerdem mit Triammintricarbonsäurechrom(0), Kaliumhydroxid und Ammoniumcarbonat versetzt. Es wurden Carbonate von Natrium, Caesium, Cobalt und Kupfer sowie Acetate von Blei, Cobalt, Kupfer, Natrium und Zink verwendet. Die Versuche wurden mit den in Tabelle 3.6 angegebenen Mengen angesetzt.

Nach vollständigem Auflösen der eingesetzten Salze wurden die Lösungen offen an einem geschützten Ort ohne Ventilation gelagert. Die Abwesenheit von Luftströmungen und Vibrationen begünstigt die Bildung von für die Vermessung mittels Röntgenstrukturanalyse benötigten Einkristallen durch langsames und gleichmäßiges Verdampfen des Lösungsmittels. Die Behältnisse wurden täglich auf das Vorhandensein von geeigneten Kristallen überprüft und dabei möglichst nicht bewegt. Kristallisation erfolgte bei den meisten Proben im Verlauf von Tagen bis wenigen Wochen.

Bei Einsatz des Cobalt-, Kupfer- und Bleisalzes kam es statt der erhofften Kristallisation zur Bildung von anscheinend amorphen Feststoffen am Boden der Behältnisse, nachdem eine kritische Menge an Wasser verdampft war. In diesen Fällen wurden die ausgefallenen Salze durch Zugabe von destilliertem Wasser erneut vollständig gelöst und die Kristallisation wiederholt. Im Fall der Cobalt- und Kupfersalze wurde dieser Prozess zweimal, für das Bleisalz dreimal durchgeführt.

Im Folgenden wird für das Methantrisulfonat $\text{HC}(\text{SO}_3)_3$ die Abkürzung mts verwendet, die Säure wird somit als H_3mts , das dreifach negative Anion als mts^{3-} dargestellt.

Tabelle 3.6: Ansatzgrößen und Kristallisationserfolg

	Salz		Säure		Verhältnis	Kristallisation erfolgreich
	Masse / g	n / mmol	Masse / g	n / mmol		
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.37	3.85	2.00	4.02	1.00	ja
Na_2CO_3	0.41	3.87	2.00	4.02	1.00	ja
$\text{Na}(\text{OAc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.32	2.53	2.00	4.02	0.60	nein
KOH	0.22	3.92	2.00	4.02	1.00	ja
Cs_2CO_3	0.75	2.30	2.00	4.02	0.60	ja
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$	0.73	3.90	2.00	4.02	1.00	ja
CoCO_3	0.46	3.87	2.00	4.02	1.00	ja
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.69	2.77	2.00	4.02	0.70	nein
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.71	3.26	2.00	4.02	0.80	nein
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	0.48	2.17	1.32	2.66	0.80	ja
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.72	3.28	2.00	4.02	0.80	nein
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	1.27	3.90	0.50	1.01	3.90	ja

3.3.2.1 $(\text{NH}_4)_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]$

Von dem Ammoniumsalz der Methantrisulfonsäure konnte ein farbloser, prismatischer Kristall vermessen werden (Abb. 3.138). Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. Die Struktur weicht von der erwarteten C_{3v} -Symmetrie des Anions durch die Torsionswinkel der Sulfonatgruppen ab. Im ideal symmetrischen Fall stellt das mts^{3-} einen um die Drehachse durch das Wasserstoffatom am Kohlenstoff und das Kohlenstoffatom dreizählig rotierbaren Körper da, wenn alle drei Sulfonatgruppen die gleichen Winkel bilden würden. Im Kristall weicht der Torsionswinkel der von den Atomen H-C-S-O aufgespannt wird von den idealen Winkel ab. Diese sollten bei gegebener Punktgruppe bei 180° liegen, im Kristall weichen die Winkel um 24.5° , 5.4° und 2.9° von diesem Wert ab. Die Sulfonatgruppen des Anions bilden mit den Ammoniumkationen Wasserstoffbrückenbindungen und stabilisieren so die Kristallstruktur.

Die Bindungslängen des Trisulfonat-Triations betragen für die Abstände C1-S(1-3) jeweils 1.82 \AA , S1-O(1,3) 1.45 \AA , S1-O2 1.46 \AA , S2-O(4,6) 1.45 \AA , S2-O5 1.46 \AA und S3-O(7-9) 1.45 \AA . Die Winkel des Anions am Kohlenstoffatom betragen zwischen den Schwefelatomen 114.1° , 110.8° und 115.7° , und zwischen den Schwefelatomen und dem Wasserstoffatom jeweils 105.0° .

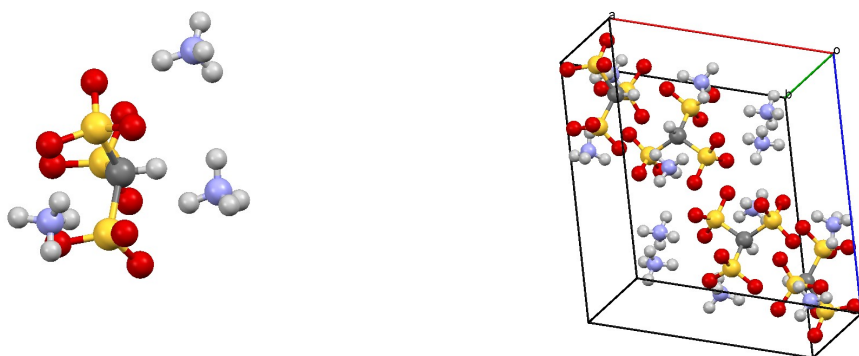


Abb. 3.138: Asymmetrische Einheit von $(\text{NH}_4)_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]$ (links) und Packungsdiagramm (rechts).

3.3.2.2 $\text{Na}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Das Natriumsalz der Methantrisulfonsäure konnte als farbloses Prisma vermessen werden und kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.139). Die drei Sulfonsäuregruppen

koordinieren im Festkörper auf drei unterschiedliche Arten an die bis zu dreifach hydratisierten Natriumkationen, wobei diese ebenfalls drei unterschiedliche Koordinationsumgebungen aufweisen. Das erste Kation wird siebenfach koordiniert von drei Sulfonsäuregruppen in den Bindungsmodi $\kappa^2O^{1,2}$, $\kappa^2O^{1,4}$ und $\kappa^3O^{1,4,7}$ ohne die Beteiligung von Wasser. Das zweite Kation liegt als Monohydrat oktaedrisch sechsfach koordiniert vor mit vier Sulfonsäuregruppen, eine davon als bidentater Ligand im Modus $\kappa^2O^{1,4}$. Der Oktaeder ist stark verzerrt mit Winkeln für transständige Sauerstoffatome von 165.9° , 178.1° und 158.6° , für cisständige liegen sie zwischen 75.2° und 103.1° . Das dritte Kation bildet ebenfalls einen verzerrten Oktaeder, ist somit ebenfalls sechsfach koordiniert, und zwar dreifach über meridional angeordnete Wassermoleküle, sowie dreifach über monodentate Sulfonsäuregruppen. Die Verzerrung dieses Oktaeders ergibt sich über die Winkel der transständigen Sauerstoffe von 168.0° , 169.23° und 159.7° , und die der cisständigen zwischen 77.1° und 106.0° .

Die Bindungslängen des Trisulfonat-Triations betragen für die Abstände C1-S(1,2) jeweils 1.82 \AA , C1-S3 1.83 \AA , S1-O(1-3) 1.45 \AA , S2-O(4-6) 1.45 \AA und S3-O(7-9) 1.45 \AA , und sind somit fast identisch mit denen des Ammoniumsalzes. Die Abweichung im Torsionswinkel von der erwarteten C_{3v} -Symmetrie ergibt hier allerdings Werte von 21.4° , 13.4° und 11.5° . Am Kohlenstoff betragen die Winkel zwischen den Schwefelatomen 112.6° , 112.5° und 112.6° , zwischen den Schwefelatomen und dem Wasserstoffatom jeweils 106.2° . Auch diese Winkel sind denen im Ammoniumsalz sehr ähnlich.

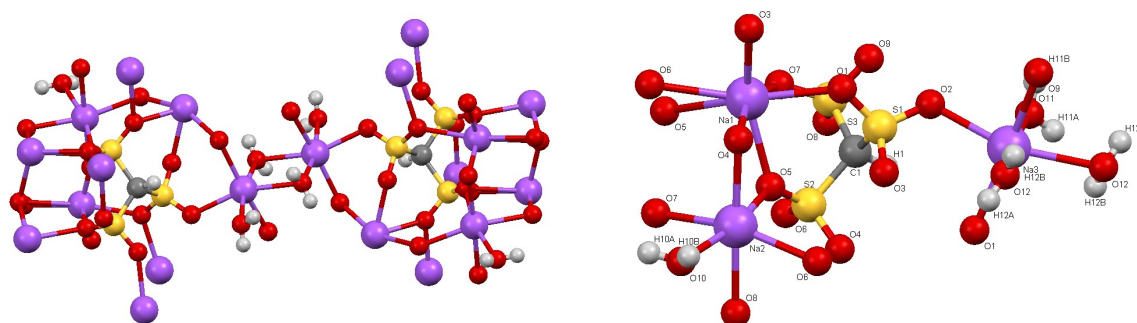


Abb. 3.139: Elementarzelle von $\text{Na}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (links) und Bindungsdiagramm (rechts). Symmetrische Natrium- und Sauerstoffatome wurden erzeugt mit #1 $x, -y+1/2, z+1/2$; #2 $x, -y+1/2, z-1/2$; #3 $-x+2, -y, -z+2$; #4 $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; #5 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #6 $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; #7 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ und #8 $-x+1, -y+1, -z+1$.

3.3.2.3 $K_3[HC(SO_3)_3] \cdot H_2O$

Das Kaliumsalz der Methantrisulfonsäure konnte als farbloses Prisma vermessen werden und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abb. 3.140). Diese Struktur ist bereits literaturbekannt^[131] und zeigt starke Ähnlichkeiten zum Natriumsalz. Auch hier liegen die Sulfonsäuregruppen mit unterschiedlichem Koordinationsverhalten zu den in jeweils unterschiedlichen Koordinationsumgebungen befindlichen Kationen vor. Die Sulfonsäuregruppen weisen hier die Bindungsmodi $\kappa^2 O^{1,2}$, $\kappa^2 O^{1,4}$, $\kappa^3 O^{1,4,7}$ und $\kappa^3 O^{1,2,4}$ auf. Die Kaliumkationen sind zweimal achtfach und einmal neunfach koordiniert. Das erste ist umgeben von einem Wasser, drei monodentat gebundenen mts^{3-} , einem $\kappa^2 O^{1,2}$ -gebundenen und einem $\kappa^2 O^{1,4}$ gebundenen mts^{3-} . Das zweite Kation wird ebenfalls von einem Wasser koordiniert, außerdem von einem monodentatisch, zwei $\kappa^2 O^{1,2}$ - und einem $\kappa^3 O^{1,4,7}$ -gebundenem mts^{3-} . Das dritte Kation wird koordiniert von zwei Wassermolekülen, drei monodentatisch und einem $\kappa^3 O^{1,2,4}$ -gebundenen mts^{3-} .

Die Bindungslängen und -winkel weichen kaum von denen des Ammoniumsalzes ab, jedoch zeigen die Torsionswinkel andere Werte. Von dem Idealwert von 180° weichen sie um 23.8° , 22.7° und 18.8° ab.

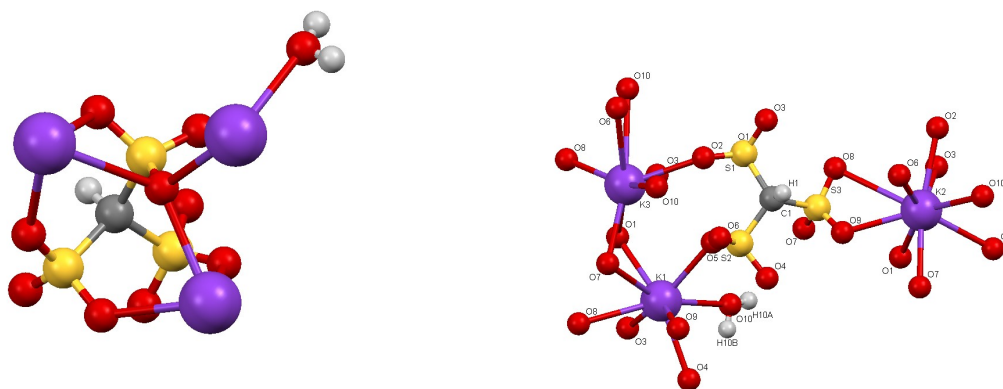


Abb. 3.140: Asymmetrische Einheit von $K_3[HC(SO_3)_3] \cdot H_2O$ (links) und Bindungsdiagramm (rechts). Symmetrisch äquivalente Atome wurden erzeugt über #1 $x-1/2, -y+3/2, -z$; #2 $x+1/2, -y+3/2, -z$; #3 $x, y-1, z$; #4 $-x+5/2, -y+1, z-1/2$; #5 $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; #6 $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; #7 $-x+3/2, -y+2, z-1/2$; #8 $x, y+1, z$; #9 $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; #10 $-x+5/2, -y+1, z+1/2$; #11 $-x+3/2, -y+2, z+1/2$ und #12 $-x+3/2, -y+1, z+1/2$.

3.3.2.4 Cs₂(H₃O)[HC(SO₃)₃] · H₂O

Das Caesiumsalz der Methantrisulfonsäure wurde als farbloses Prisma vermessen und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ als Monohydrat (Abb. 3.141). Die Caesiumionen dieses Salzes bauen zusammen mit den freien Wassermolekülen und den Sulfonatgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen den Kristall so auf, dass sich die Caesiumionen in einer Koordinationssphäre von jeweils acht bzw. zehn Sauerstoffatomen befinden. Das mts³⁻-Anion bildet wieder auf unterschiedliche Weisen Bindungen aus, so sind, neben dem monodentaten, die Bindungstypen $\kappa^2O^{1,2}$, $\kappa^2O^{1,4}$ und $\kappa^3O^{1,2,4}$ zu beobachten. Das achtfach koordinierte Cs-Ion wird dabei gebunden von zwei monodentaten, einer $\kappa^2O^{1,2}$ - und zwei $\kappa^2O^{1,4}$ -koordinierenden Anionen. Das zehnfach koordinierte Cs-Ion trägt Bindungen zu einem Wassermolekül, einem einfach gebundenen mts³⁻, einem $\kappa^2O^{1,4}$ - und zwei $\kappa^3O^{1,2,4}$ -gebundenem mts³⁻. Auch bei diesem dritten Salz eines Alkalimetalls sind die Bindungslängen und -winkel im gleichen Bereich ohne signifikante Abweichungen zu finden, die Torsionswinkelabweichungen betragen hier 11.8°, 21.8° und 19.3°.

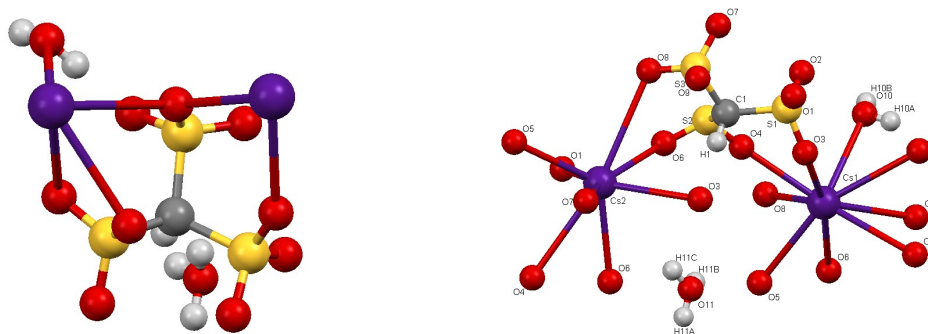


Abb. 3.141: Asymmetrische Einheit von $Cs_2(H_3O)[HC(SO_3)_3] \cdot H_2O$ (links) und Bindungsdiagramm (rechts). Symmetrische Caesium- und Sauerstoffatome wurden erzeugt mit #1 $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; #2 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; #3 $x+1, y, z$; #4 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; #5 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; #6 $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; #7 $x-1, y, z$; #8 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; #9 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ und #10 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$.

3.3.2.5 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Das Chromsalz der Methantrisulfonsäure konnte als violettes Prisma vermessen werden und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.142). Die beiden jeweils sechsfach hydratisierten Chromkationen bilden jeweils einen punktsymmetrischen, leicht verzerrten Oktaeder, die Winkel aller transständig koordinierten Sauerstoffatome betragen 180.0° . Die Winkel der cis-koordinierten Sauerstoffatome liegen im Bereich 88.3° bis 91.7° für einen der beiden Oktaeder, die Winkel des anderen sind weniger verzerrt und befinden sich zwischen 89.2° und 90.8° .

Die Bindungslängen zwischen Chromkationen und koordiniertem Wasser betragen zwischen 1.951 \AA und 1.978 \AA , und liegen im erwarteten Bereich des Mittelwertes der Cr-O Abstände in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ von 1.962 \AA ^[132]. Die Torsionswinkel des Trisulfonat-Trianions weichen, wie im Ammoniumsalz schon gesehen, von der idealen C_{3v} -Symmetrie ab, sie betragen 163.2° (-16.8°), 161.3° (-18.7°) und 162.6° (-17.4°). Die mts^{3-} -Anionen bauen zusammen mit den Hexaquaokomplexen und den freien Wassermolekülen ein ausgedehntes Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen auf.

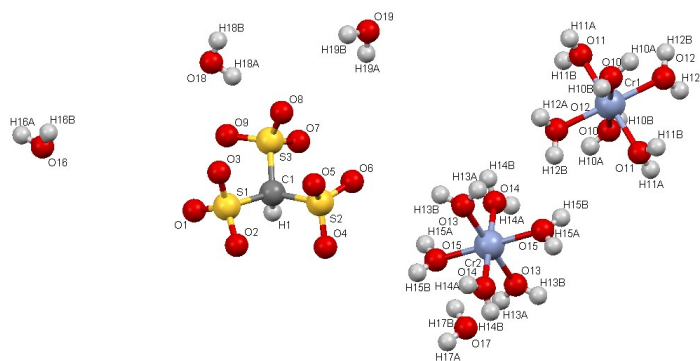


Abb. 3.142: Formaleinheit von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Symmetrische Atome an den sechsfach koordinierten Chromkationen wurden erzeugt mit $1-x, -y, -z$ bzw. $-x+1, -y+1, -z$.

3.3.2.6 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HC}(\text{SO}_3)_3)]_2$

Das Cobaltsalz der Methantrisulfonsäure konnte als rosa Prisma vermessen werden. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.143). Die Struktur wird aufgebaut aus zwei voneinander getrennten cobalthaltigen Ionen: Es enthält das sechsfach hydratisierte Cobaltkation und das zweifach über eine $\kappa^2\text{O}^{1,4}$ -Bindung an mts^{3-} gebundene, vierfach hydratisierte Cobaltkation, welches somit ein Tetraaquamethantrisulfonatocobalt(II)-anion bildet, im Verhältnis 1:2. Die Bindungswinkel des sechsfach hydratisierten Cobaltkations sind ideal für den Oktaeder, zwei gegenüberliegende Sauerstoffatome bilden jeweils einen Winkel von 180° . Die Winkel zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen sind leicht verzerrt und liegen im Bereich 86.8° bis 93.2° . Die Bindungslängen zwischen Cobalt und Sauerstoff liegen mit 2.045 \AA bis 2.098 \AA im erwarteten Bereich (2.086 \AA).^[132] Die Abweichungen zum 180° -Winkel am mts^{3-} -Ion betragen beim Cobaltsalz 6.55° , 19.45° und 15.89° .

Die O-Co-O-Winkel der Wassermoleküle des zweiten Cobaltkations sind aufgrund der zusätzlich vorliegenden Koordination an das mts^{3-} -Anion gegenüber dem idealen Oktaeder verzerrt. Sie liegen im Bereich von 170.4° bis 174.9° für gegenüber liegende und von 83.7° bis 97.1° für benachbarte Sauerstoffatome. Die Bindungslängen zwischen Sauerstoff und Cobalt unterscheiden sich etwas für die Co- mts^{3-} -Bindungen und die Co- H_2O -Bindungen, sie liegen für Co- mts^{3-} im Mittel bei 2.120 \AA , für Co- H_2O im Mittel bei 2.072 \AA .

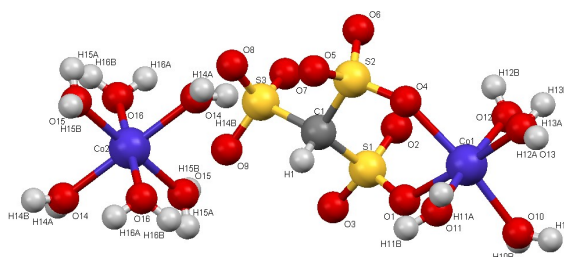


Abb. 3.143: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HC}(\text{SO}_3)_3)]_2$. Symmetrische Atome am sechsfach hydratisierten Cobaltkation wurden erzeugt mit $1-x$, $1-y$, $2-z$.

3.3.2.7 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Das Kupfersalz der Methantrisulfonsäure konnte als blauer Block vermessen werden und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.144). Die Struktur wird gebildet aus quadratisch-planaren Tetraaquakupfer(II)-Ionen die zusätzlich von jeweils zwei monodentate mts^{3-} in den axialen Positionen tragen und somit eine quadratische Bipyramide aufspannen. Abweichend von einem Oktaeder sind in diesem Fall die axialen Bindungen zu den Sulfonatgruppen mit 2.336 Å bzw. 2.346 Å deutlich länger als die Bindungen zu den koordinierenden Wassermolekülen mit 1.971 Å, 1.980 Å, 1.936 Å und 1.965 Å.

In der Packungsdarstellung ist gut zu erkennen, dass die Hälfte der Kupferionen mit mts^{3-} Ketten bilden, die zusammen untereinander nicht verknüpfte Schichten durch den Kristall darstellen. Die andere Hälfte der Kupferionen bildet mit den aus diesen Ketten auf einer Seite herausragenden Sulfonatgruppen Verbindungen zwischen jeweils zwei solcher Ketten. Die dadurch gebildeten, drei Cu-Einheiten "dicken" Systeme sind untereinander nur durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Das freie Kristallwasser befindet sich ebenfalls zwischen diesen Dreierschichten.

Die Torsionswinkel des mts^{3-} -Anion sind gegenüber denen der idealen C_{3v} -Punktgruppensymmetrie um 12.8°, 25.3° und 20.82° verdreht.

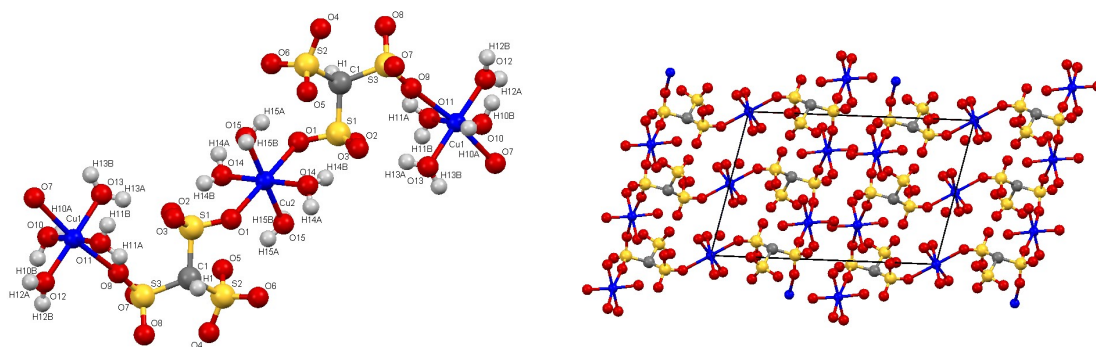
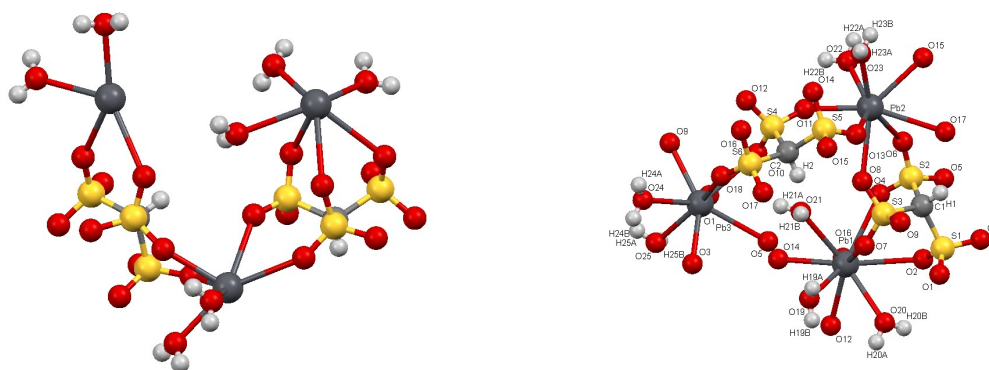


Abb. 3.144: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (links) und Packungsdiagramm (rechts). In der Darstellung der Molekülstruktur wurden Wassermoleküle und in der Darstellung der Packung Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgeblendet. Symmetrisch äquivalente Atome wurden erzeugt durch #1 $x, -y+3/2, z+1/2$; #2 $x, -y+3/2, z-1/2$ und #3 $-x, -y+1, -z+1$.

3.3.2.8 $\text{Pb}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Das Bleisalz der Methantrisulfonsäure konnte als farbloser Kristall vermessen werden und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.145). Es liegt als Heptahydrat vor. Die Abweichungen der Torsionswinkel betragen beim ersten mts^{3-} -Ion 24.55° , 8.82° und 24.43° , beim zweiten mts^{3-} -Ion 20.85° , 16.59° und 12.26° . Die drei Bleikationen sind einmal neunfach koordiniert über drei Wassermoleküle und zwei mts^{3-} -Ionen mittels $\kappa^3\text{O}^{1,4,7}$ -Bindungen, sowie zweimal je achtfach koordiniert über zwei Wassermoleküle und drei mts^{3-} -Ionen mittels $\kappa^2\text{O}^{1,4}$ -Bindungen. Die Winkel der beiden achtfach koordinierten Ionen sind leicht abweichend, sie betragen zwischen den zwei Wassermolekülen 77.8° bzw. 75.6° und zwischen den beiden koordinierenden Sauerstoffatomen des mts^{3-} -Ions 58.8° bzw. 66.9° .

Die asymmetrische Einheit des Komplexes ist V-förmig aufgebaut, mit einem achtfach koordiniertem Bleitkation an der Spitze und jeweils einem mts^{3-} -Anion und einem der beiden anderen Bleikationen auf den Seiten.



4 Zusammenfassung

4.1 Synthesen

4.1.1 Darstellung der PMOS

Die Darstellung des Precursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol konnte erfolgreich und in großem Mengen abgeschlossen werden. Auch die Synthese des Phenylen-PMOs war erfolgreich.

Die Darstellungen der weiteren Precursoren 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl, 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin und 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin waren nicht erfolgreich. 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl konnte zwar synthetisiert, aber nicht genügend aufgereinigt werden, um ein mesoporöses PMO daraus herzustellen, 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin und 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin konnten nach Abschluss der Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

4.1.2 Kovalente Modifikation des PMOs

Es konnten erfolgreich die funktionellen Gruppen SH, NCO, NMe₂ auf den Siliziumanteil des PMOs aufgegrftet werden. Auch der in hoher Reinheit neu synthetisierte Linker *N,N*-Bis((diphenylphosphino)methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin konnte auf den PMO gegrftet werden.

In den entsprechenden PMOs PMO-Si-SH und PMO-Si-NP₂ wurden der Katalysator Hg(OAc)₂ und der Wilkinsonkatalysator RhCl(PPh₃)₃ angebunden.

Die kovalente Modifikation des aromatischen Grundgerüsts durch Einführen einer Isocyanatgruppe wurde durchgeführt.

Die dargestellten Derivate des Phenylen-PMOs wurden mittels XRD, BET, TGA, IR und MAS-NMR untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Modifikationen in den meisten Fällen keinen Einfluss auf die Grundstruktur oder die thermische oder chemische Stabilität haben.

4.1.3 Acridon

Acridon wurde erfolgreich hergestellt, in den PMO PMO-Si-NCO eingebracht und fluoreszenztechnisch vermessen. Ebenfall konnte es mit einer Esterfunktion versehen werden um über eine weitere Brücke in einen PMO eingebracht zu werden. Die Kupplung mit 1,6-Diaminohexan zur Erhöhung der Mobilität nach Einbringen in eine Pore war nicht erfolgreich.

4.1.4 Nanopartikel und magnetisches PMO

Superparamagnetische Nanopartikel aus Maghemit und Nickelferit wurden erfolgreich synthetisiert und aus Maghemit konnte eine magnetische Variante des Phenylen-PMOs dargestellt werden. Die Magnetisierbarkeit dieses PMOs konnte im Arbeitskreis Meyer gemessen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass das magnetische PMO ausreichend stark auf ein von außen angelegtes Magnetfeld reagiert um die Magnetseparation als Reinigungsmethode verwenden zu können. Auch die meisten Modifikationsreaktionen, unter anderem alle Grafting-Reaktionen, konnten mit der magnetischen Variante durchgeführt werden. Die kovalente Modifikation des magnetischen PMOs Fe-PMO über die an der nicht magnetischen Variante erfolgreich getesteten Route der Nitrierung, Reduktion zum Amin und Reaktion mit Triphosgen zum Isocyanat erwies sich als nicht brauchbar. Die eingesetzten Reaktanden, vor allem konzentrierte Salzsäure, reagieren zu leicht mit den Maghemitnanopartikeln und führen zum Verlust der Magnetisierbarkeit des Träger-PMOs. Die Graftingmethode bietet hier deutlich mildere Reaktionsbedingungen, die mit den magnetischen Partikeln vollständig kompatibel sind.

Für die Kooperationspartner im MAGNENZ Forschungskolleg wurden neben einem aminmodifizierten magnetischen PMO auch zwei verschiedene Beschichtungen für magnetische Nanopartikel dargestellt. Einmal eine hydrophile Alkylkette mit endständiger Aminfunktion, einmal eine glasartige Einkapselung in SiO₂.

4.1.5 Methantrisulfonsäure

Methantrisulfonsäure konnte erfolgreich in ein PMO eingebracht werden und vollständig getrocknet. Damit ist die Voraussetzung einer nahezu wasserfreien Variante erfüllt die in der Katalyse eingesetzt werden kann, ohne dass die Säure aus den Poren ausgespült wird.

Die Kristallisationen von Salzen konnten mit verschiedenen Gegenionen durchgeführt werden. Es konnten an acht Verbindungen kristallographische Messungen durchgeführt und die Kristallstrukturen ermittelt werden.

4.2 Katalysen

Die geträgerten Katalysatoren mit Quecksilber und Rhodium konnten in literaturbekannten Reaktion getestet werden. Die quecksilberkatalysierte Addition von Wasser auf eine C-C-Dreifachbindung wurde erfolgreich mit dem PMO-Si-HgOAc nachgewiesen, allerdings in nur unzureichenden Ausbeuten von maximal 30%. Die Rhodiumkatalysen verliefen erfolgreicher. Die Darstellung von 1- und 2-Phenylalkohol aus Styrol blieb nur wenig hinter den literaturbekannten Ausbeuten zurück, die Ausbeute der Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat entsprach den, auf die Masse an verwendetem Rhodium angepassten, Erwartungen.

4.3 Ausblick

Das gezeigte PMO und seine Varianten bieten weiterhin eine Vielzahl an Möglichkeiten zur weiteren Modifikation. Besonders das Aufbringen weiterer Funktionalitäten durch Grafting lässt sich einfach durchführen, belastet weder das PMO noch eventuell eingebaute Nanopartikel und lässt sich mit allen Molekülen durchführen, an die eine Trialkoxysilylfunktion angebracht werden kann. Die Reaktionsbedingungen liegen bei 111°C (Siedepunkt von Toluol) und lassen sich gegebenenfalls durch die Verwendung alternativer Lösungsmittel anpassen.

Die Synthesen der weiteren Precursormoleküle müssen überarbeitet werden. Hier liegt allerdings viel Potential, da das Nutzen eines Precursors mit funktionellen Gruppen im Gerüst des PMOs eine weitere Dimension der Nutzung der PMOs eröffnet.

Die kovalenten Modifikationen am Gerüstaromaten erwiesen sich als etwas schwieriger durchzuführen. Auch ist die Belastung des PMOs durch die Reaktionsbedingungen höher und lassen sich unter Umständen nicht für die magnetische Variante durchführen. Hier müssen weitere Versuche durchgeführt werden, z. B. kann für die Reduktion der Nitrogruppe Raney-Nickel verwendet und so die Verwendung der Säure vermieden werden.

Acridon erwies sich als günstige Variante, Fluoreszenzeigenschaften in das PMO einzubringen und kann in Zukunft als Sonde für die chemische Umgebung innerhalb der Poren eingesetzt werden.

Mithilfe der superparamagnetischen Nanopartikel und deren Einbau in ein PMO können Reinigungsmethoden entwickelt werden, bei denen in kontinuierlicher Prozessführung ein Produkt an das PMO bindet, dieses abgetrennt, gereinigt und wieder in die Reaktionsgefäß rückgeführt wird. Das MAGNENZ Forschungskolleg hat auf diesem Gebiet gute Fortschritte erzielen können, auf die in Zukunft aufgebaut werden kann.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte

5.1.1 Arbeitstechniken

Bei Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurden alle Apparaturen vor Benutzung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff beschickt.

Die verwendeten getrockneten Lösungsmittel (THF, Dichlormethan, Toluol, Diethylether und Pentan) wurden durch eine Lösungstrocknungsmaschine des Typs SPS MBRAUN bereitgestellt. Für die Trocknung der restlichen verwendeten Lösungsmittel (Methanol, DMF) unter Schutzgasatmosphäre wurden Standardmethoden eingesetzt. ^(x119)

5.1.2 Messgeräte

5.1.2.1 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung erfolgte mit einem FT-NMR-Gerät Bruker AMX 400. Die angegebenen chemischen Verschiebungen wurden auf das Lösungsmittelsignal referenziert (CDCl_3 : 7.26 ppm (^1H), 77.16 ppm (^{13}C), CD_3OD : 3.31 ppm (^1H), 49.00 ppm (^{13}C))^[x18] und werden nach der δ -Skala in ppm angegeben.

5.1.2.2 Magnetische Kernresonanzspektroskopie im Festkörper (MAS-NMR)

Zur Aufnahme der NMR Spektren unlöslicher Proben wurde ein Bruker Avance III 500 Solid State NMR mit Resonanzfrequenzen von 500.13 MHz (^1H), 125.76 MHz (^{13}C), 99.36 MHz (^{29}Si) und 202.46 MHz (^{31}P) verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden über periodische Messungen von Adamantan (C-Atom am Brückenkopf 28.6 ppm) referenziert und werden nach der δ -Skala in ppm angegeben.

5.1.2.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden mit einem Elementanalysator des Typs CHN-Analyzer 240 des Herstellers Perkin-Elmer in der Analytikabteilung der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt.

5.1.2.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die XRD Spektren wurden mit einem Siemens D5005 Diffraktometer mit Cu-K α Strahlung ($\lambda = 154.056$ pm, 40 kV, 30 mA) gemessen.

5.1.2.5 Stickstoff-Adsorption-Desorptionsmessungen (BET)

Die Stickstoff Adsorption-Desorption Isothermen wurden bei 77 K mit einem Quantachrome Autosorb-1 gemessen, nachdem die Proben bei 120°C - 150°C über Nacht im Vakuum getrocknet wurden. Die spezifische Oberfläche wurde nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Gleichung unter Verwendung des linearen Teils des Adsorptionszweiges berechnet. Die Porenradienverteilung wurde mittels BJH-Methode (Barrett, Joyner, Halenda) unter Verwendung des Desorptionszweiges berechnet. Bestimmung des Porenvolumens erfolgte über den letzten Sättigungspunkt der Adsorptionsisotherme.

5.1.2.6 Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einem Setsys 16/18 der Firma Setaram durchgeführt. Die Bestimmung der Massenverluste in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur erfolgte unter konstantem Strom synthetischer Luft (79.5% Stickstoff, 20.5% Sauerstoff). Die Heizrate betrug im Bereich 30°C - 800°C 10 K/min.

5.1.2.7 SQUID Messungen

Die Messungen der Magnetisierung wurden mit einem SQUID-Magnetometer Quantum Design MPMS-5S von Dr. Serhiv Demeshko des AK Meyer an der Universität Göttingen durchgeführt.

5.1.2.8 Atom Absorptions Spektroskopie (AAS)

Die Messungen der Quecksilberkonzentrationen über AAS wurden mit einem Perkin Elmer 1100 B Atom-Absorptions-Spektroskop inklusive MHS-20 Steuerungseinheit in der Analytikabteilung der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt.

5.1.2.9 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer FT-IR 1000 Spektrometer mit diamantbeschichtetem ZnSe-Fenster gemessen.

5.1.2.10 Fluoreszenzspektroskopie

Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen wurden mit einem Fluorolog-Spektrometer der Firma Horiba Jobin Yvon durchgeführt.

5.2 Arbeitsvorschriften

5.2.1 Synthese des Precursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

Magnesiumspäne (30.0 g) wurden mit TEOS (900 ml, 4 mol) in THF (600 ml) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt, mit einer katalytischen Menge Iod versetzt und unter Rückfluss auf 60 °C erhitzt. 1,4-Dibrombenzol (96 g, 40.8 mmol) gelöst in THF (200 ml) wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 4 h zugegeben zugetropft und weitere 60 min gerührt. Pentan (400 ml) wurde zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und die Flüssigphase destillativ aufgearbeitet. Das Produkt 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol konnte im Ölpumpenvakuum bei 110 °C mit einer Ausbeute von 57% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$, ppm (400 MHz / CDCl_3): δ = 7.41 (s, 4H, C2_{arom}), 3.62 (q, 12H, 3J = 7.0 Hz, C2_{Et}), 0.99 (t, 18H, 3J = 7.0 Hz, C1_{Et}). $^{13}\text{C-NMR}$, ppm (101 MHz / CDCl_3): δ = 134.0 (C1_{arom}), 133.2 (C2_{arom}), 58.8 (C2_{Et}), 18.2 (C1_{Et}). $^{29}\text{Si-NMR}$, ppm (79 MHz / CDCl_3): δ = -58.02.

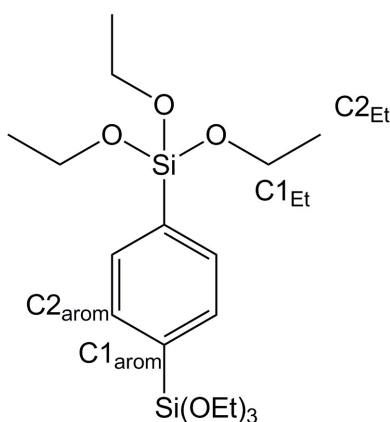


Abb. 5.1: 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol.

5.2.2 Synthese des Phenylen-PMOs

1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (15.0 g, 37.26 mmol) wurde tropfenweise in eine Suspension von C_{18}TAB (11.86 g, 30.22 mmol) in Natronlauge (5.7 g NaOH in 380 ml Wasser) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur, anschließend für weitere 24 h bei 95 °C gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum

getrocknet. Der Feststoff wurde in Ethanol (600 ml) aufgenommen, mit HCl (37%, 5 ml) versetzt und 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abtrennen des Feststoffes, Waschen desselben mit Ethanol (2x 50 ml) und Trocken im Ölpumpenvakuum konnte das Produkt in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): $\delta = 130.83$ (C_{arom}). ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): $\delta = -74.09$ ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -83.27 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2 \cdot 0.4 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 0.7 \text{ H}_2\text{O}$ ber. C 38.65; H 2.72 gef. C 38.68; H 2.73, IR, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1387.36 (w), 1153.81 (s), 1038.79 (s), 1020.00 (s), 921.98 (m), 813.07 (m), 761.08 (m), 742.77 (m), 683.00 (m), 668.00 (m).

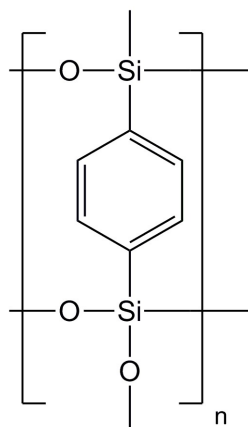


Abb. 5.2: Phenylen-PMO.

5.2.3 Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl

In eine Suspension von Magnesiumspänen (15.0 g) in TEOS (450 ml, 2.03 mol) / THF (300 ml) mit einer katalytischen Menge Iod wurde in THF (100 ml) gelöstes 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl (6.37 g, 20.4 mmol) über einen Zeitraum von 2 h zugetropft. Pentan (400 ml) wurde zugegeben, die ausgefallenen Feststoffe abfiltriert und Restmengen TEOS zusammen mit den Lösungsmitteln abdestilliert. Ausbeute nach Entfernen der Lösungsmittel: 76%.

$^1\text{H-NMR}$, *ppm* (400 MHz / CDCl_3): $\delta = 7.78$ (d, 4H, $^3J = 8.2$ Hz, C2_{arom}), 7.64 (d, 4H, $^3J = 8.2$ Hz, C3_{arom}), 3.92 (q, 24H, $^3J = 7.0$ Hz, C2_{Et}), 1.28 (t, 36H, $^3J = 7.0$ Hz, C1_{Et}).

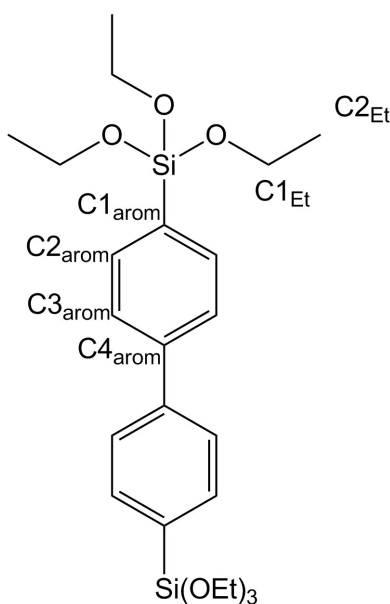


Abb. 5.3: 4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl.

5.2.4 Synthese des Biphenylen-PMOs

4,4'-Bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (4.46 g, 9.32 mmol) wurde tropfenweise zu einer Suspension von C_{18}TAB (2.97 g, 7.56 mmol) in Natronlauge (1.43 g NaOH in 95 ml Wasser) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur, dann 24 h bei 95°C gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet, in Ethanol (150 ml) aufgeschlämmt, mit HCl (37%, 1.3 ml) angesäuert und 72 h bei 60°C gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$, *ppm* (125.76 MHz): $\delta = 131.9$ (C_{arom}). **$^{29}\text{Si-CP-MAS-NMR}$** , *ppm* (99.36 MHz): $\delta = -41.69(\text{C}_{\text{ar}}(\text{T}^1))$, $-72.75(\text{C}_{\text{ar}}(\text{T}^2))$. **CHNS**, % : $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Si}_2 \cdot 4.14 \text{ H}_2\text{O}$ ber. C 43.55; H 4.96 gef. C 43.24; H 4.64, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3396.41 (w), 1380.38 (w), 1147.09 (s), 1048.03 (s), 1019.43 (s), 901.86 (m), 808.95 (m), 773.58 (m), 722.50 (m), 698.16 (m).

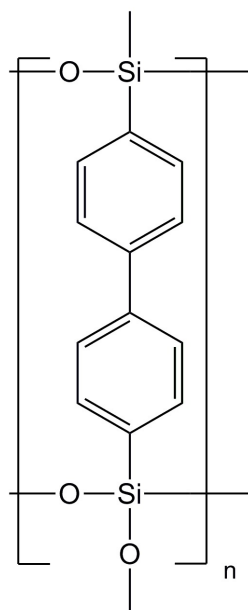


Abb. 5.4: Biphénylen-PMO.

5.2.5 Synthese von 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin

Ansatz 1

2,5-Dibrompyridin (3.00 g, 12.66 mmol) wurde in THF (7 ml) gelöst und langsam innerhalb von 15 min zu einer Mischung aus Magnesiumspänen (1.0 g), TEOS (27.3 ml, 123 mmol), einer katalytischen Mengen Iod und THF (20 ml) getropft. Das Gemisch wurde 24 h gerührt. Pentan (100 ml) wurde zugegeben und der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernung der Lösungsmittel und des überschüssigen TEOS verblieben ein fester Rückstand und eine trübe Lösung. Ausbeute 0%.

Ansatz 2

2,5-Dibrompyridin (3.00 g, 12.66 mmol) wurde in THF (7 ml) gelöst, mit 1,2-Dibromethan (2.38 g, 12.66 mmol) versetzt und langsam innerhalb von 30 min zu einer Mischung aus Magnesiumspänen (4.0 g), TEOS (27.3 ml, 123 mmol), einer katalytischen Mengen Iod und THF (20 ml) getropft. Das Gemisch wurde 24 h gerührt. Pentan (100 ml) wurde zugegeben und der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernung der

Lösungsmittel und des überschüssigen TEOS verblieben ein fester Rückstand und eine trübe Lösung. Ausbeute 0%.

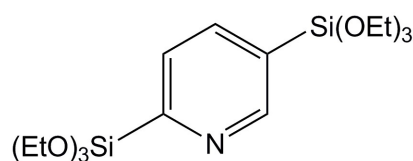


Abb. 5.5: 2,5-Bis(triethoxysilyl)pyridin.

5.2.6 Synthese von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin

2,6-Dibrompyridin (3.00 g, 12.66 mmol) wurde in THF (7 ml) gelöst und langsam innerhalb von 15 min zu einer Mischung aus Magnesiumspänen (1.0 g), TEOS (27.3 ml, 123 mmol), einer katalytischen Mengen Iod und THF (20 ml) getropft. Das Gemisch wurde 24 h gerührt. Pentan (100 ml) wurde zugegeben und der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernung der Lösungsmittel und des überschüssigen TEOS im Ölpumpenvakuum verblieb eine gelbe Flüssigkeit. Ausbeute 0%.

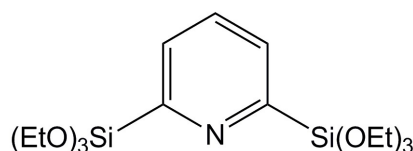


Abb. 5.6: 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin.

5.2.7 Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Mercapto-PMOs PMO-Si-SH

Ansatz 1

Phenylen-PMO (1.5 g) wurde in Toluol aufgeschlämmt, mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (0.95 ml, 5.11 mmol) versetzt und 24 h unter Rückfluss bei 110 °C gerührt. Das erhaltene farblose Pulver wurde mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

Ansatz 2 (niedrigere Beladung):

Phylen-PMO (0.5 g) wurde in Toluol aufgeschlämmt, mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (0.1 ml, 0.54 mmol) versetzt und 24 h unter Rückfluss bei 110 °C gerührt. Das erhaltene farblose Pulver wurde mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): $\delta = 133.2$ (C_{arom}), 48.2 (C3_{Pr}), 26.8 (C2_{Pr}), 8.5 (C1_{Pr}). ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): $\delta = -51.39$ ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^1)$), -59.32 ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^2)$), -74.65 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -81.94 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{SiC}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{SH})_{0.3} \cdot 0.35 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}$ ber. C 38.42; H 3.73; S 4.05 gef. C 38.48; H 3.75; S 4.07, IR, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1158.01 (s), 1051.27 (s), 809.42 (m), 755.94 (m).

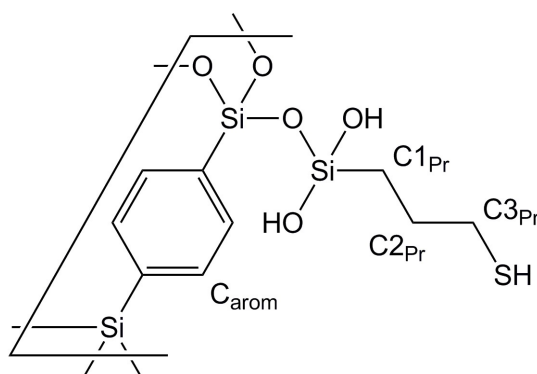


Abb. 5.7: Mercapto-PMO PMO-Si-SH.

5.2.8 Einbringen von Quecksilberacetat in das Mercapto-PMO

PMO-Si-SH (0.6 g) wurde in Wasser/Ethanol (20 ml Wasser, 2 ml Ethanol) suspendiert und mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (5 mg, 0.16 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und mit Wasser (3x 200 ml) gewaschen. Das PMO wurde in Wasser (100 ml) suspendiert, weitere 4 h gerührt, mit Wasser (1 l) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): $\delta = 179.7$ (C1_{Ac}), 133.1 (C_{arom}), 35.8 (C3_{Pr}), 22.0 (C2_{Pr}), 11.7 (C1_{Pr}). ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): $\delta = -50.07$ ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^1)$), -59.31 ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^2)$), -72.83 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -81.90 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{SiC}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{SHg})_{0.2} \cdot 1.15 \text{ H}_2\text{O}$ ber. C 29.97; H 3.20; S 2.29 gef. C 29.22; H 2.45; S 2.43, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2988.66 (w), 1385.51 (w), 1158.30 (s), 1055.87 (s), 922.65 (m), 755.26 (m).

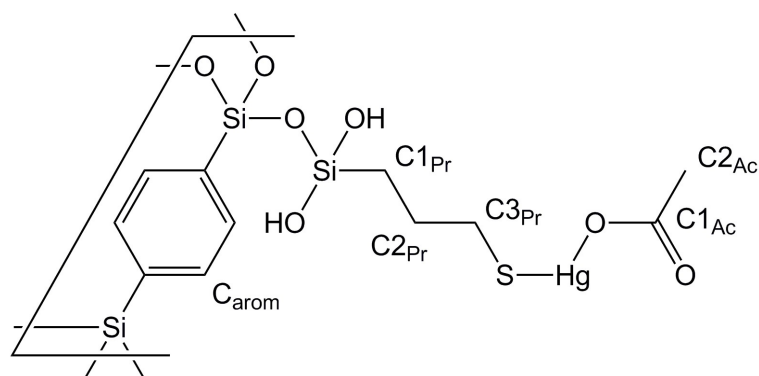


Abb. 5.8: Quecksilberhaltiges PMO PMO-Si-SHgOAc.

3-Mercaptopropyltrimethoxysilan:

^{13}C -NMR, ppm (101 MHz / CDCl_3): $\delta = 50.2$ (MeO, C3_{Pr}), 27.3 (C2_{Pr}), 8.0 (C1_{Pr}).

Acetoxy((3-(trimethoxysilyl)-propyl)thio)quecksilber:

^{13}C -NMR, ppm (101 MHz / CDCl_3): $\delta = 172.4$ (C1_{Ac}), 50.0 (MeO), 41.4 (C3_{Pr}), 22.2 (C2_{Pr}), 20.1 (C2_{Ac}), 9.3 (C1_{Pr}).

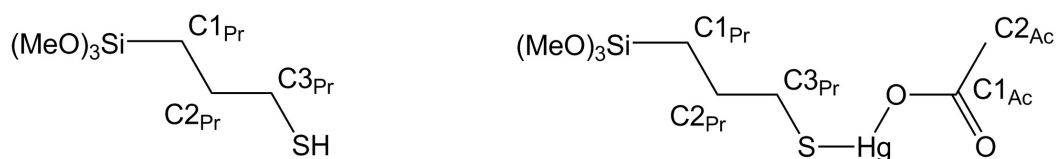


Abb. 5.9: 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (links) und Acetoxy((3-(trimethoxysilyl)-propyl)thio)quecksilber (rechts).

5.2.9 Grafting von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan auf Phenylen-PMO zur Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-Si-NCO

Unter Schutzatmosphäre wurde zu in Toluol (20 ml) suspendiertem Phenylen-PMO (4.0 g) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (1.85 ml, 9.75 mmol) zugetropft und die Mischung für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das erhaltene Pulver wurde abfiltriert, mit trockenem Ethanol (2x 30 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): δ = 158.3 ($\text{C}_{\text{Carbamate}}$), 132.7 (C_{arom}), 47.9 (C3_{Pr}), 22.6 (C2_{Pr}), 6.7 (C1_{Pr}). ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): δ = -51.82 ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^1)$), -59.11 ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^2)$), -76.07 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -83.38 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). **CHNS**, % : $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{SiC}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_{0.3} \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.35 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ber. C 40.46; H 3.78; N 1.79 gef. C 40.32; H 4.29; N 2.32, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2941.63 (w), 1643.47 (w), 1559.90 (w), 1385.00 (w), 1157.22 (s), 1047.36 (s), 808.89 (m), 771.33 (m).

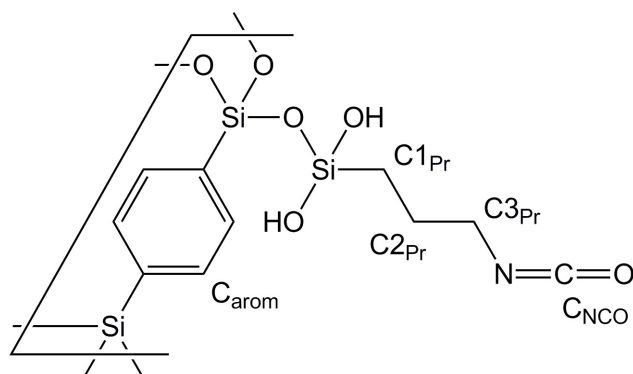


Abb. 5.10: Isocyanato-PMO PMO-Si-NCO.

5.2.10 Synthese von Acridin-9(10H)-on (Acridon)

N-Phenylantranilsäure (10.8 g, 50.7 mmol) wurde in konzentrierter Schwefelsäure (96%, 30 ml) gelöst und 4 h bei 100 °C gerührt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen in kleinen Portionen in kochendes destilliertes Wasser (200 ml) gegeben und 5 min gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und in 10%iger Natriumcarbonatlösung (200 ml) aufgekocht. Das Produkt wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 78%.

¹H-NMR, ppm (400 MHz / DMSO-d₆): δ = 11.75 (s, 1H, N-H), 8.24 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz, H_{arom}), 7.73 (t, 2H, ³J = 8.4 Hz, H_{arom}), 7.55 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_{arom}), 7.26 (t, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_{arom}). **IR**: 3532.54 (w), 3378.34 (w), 3099.12 (w), 2980.06 (w), 1626.47 (s), 1594.20 (s), 1566.32 (s), 1525.63 (s), 1471.59 (s), 1386.16 (w), 1352.26 (m), 1321.32 (w), 1281.75 (w), 1261.81 (w), 1190.60 (s), 1171.17 (s), 1156.77 (s), 1087.33 (s), 1036.73 (s), 964.77 (m), 916.64 (w), 876.23 (w), 839.25 (w), 821.88 (w), 794.81 (w), 748.47 (s), 701.20 (s), 686.00 (m), 666.00 (w).

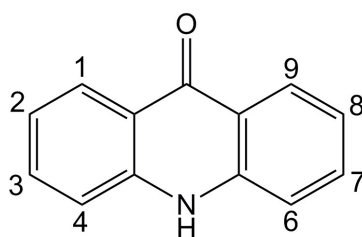


Abb. 5.11: Acridon.

5.2.11 Einbringen von Acridon in das Isocyanato-PMO

PMO-Si-NCO (2.0 g) wurde in DMF (90 ml) suspendiert, mit Acridon (1.5 g, 7.68 mmol) versetzt und 24 h bei 100 °C gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert, der zurückgebliebene Feststoff mehrfach mit DMF/Ethanol 1:3 (6x 50 ml) gewaschen bis das Filtrat keine Fluoreszenz mehr aufwies und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

¹³C-CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): δ = 157.0 (C_{Carbam}), 132.8 (C_{arom}), 40.5 (C3_{Pr}), 20.6 (C2_{Pr}), 5.9 (C1_{Pr}). **²⁹Si-CP-MAS-NMR**, ppm (99.36 MHz): δ = -52.93 (Si_{al}(T¹)), -60.57 (Si_{al}(T²)), -76.60 (Si_{ar}(T²)), -83.06 (Si_{ar}(T³)). **CHNS**, % : C₆H₄O₃Si₂(SiC₁₇H₁₇O₄N₂)_{0.2} · 4.17 H₂O ber. C 34.89; H 4.90; N 1.73 gef. C 33.47; H 3.48; N 1.92, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1564.59 (w), 1158.44 (s), 1051.42 (s), 808.98 (m), 755.63 (m).

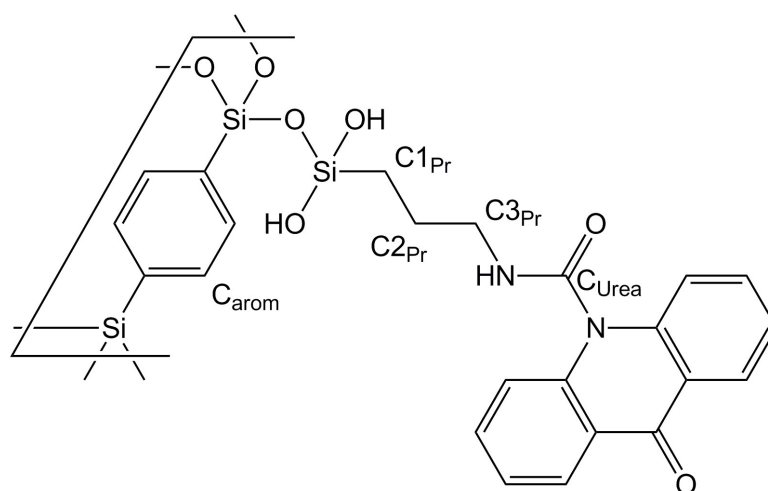


Abb. 5.12: Acridon-tragendes PMO PMO-Si-NHC(O)-Acr.

5.2.12 Synthese des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin

In Toluol (40 ml) wurden 3-Trimethoxysilylpropanamin (1.46 g, 8.14 mmol), Paraformaldehyd (650 mg) und Diphenylphosphan (3.0 g, 16.11 mmol) gemischt. Die Lösung wurde 1.5 h bei 80 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Toluol wurde im Vakuum entfernt und die entstandene Suspension eines farblosen Feststoffes zur Fällung von Eduktresten in Diethylether (50 ml) aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und das zurückgebliebene farblose Öl im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 42%.

¹H-NMR, ppm (400 MHz / CDCl₃): δ = 7.42 (m, 20H, H_{arom}), 4.34 (d, 4H, CH₂), 3.52 (s, 9H, MeO), 2.86 (m, 2H, CH₂), 1.54 (m, 2H, CH₂), 0.50 (m, 2H, CH₂), ³¹P-NMR, ppm, (162 MHz / CDCl₃): δ = -28.49.

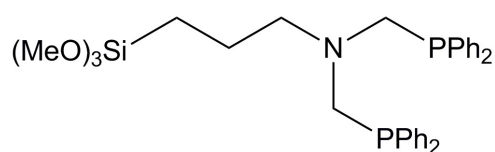


Abb. 5.13: Darstellung des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amin.

5.2.13 Synthese des Linkers *N,N*-Bis((diphenylphosphino)methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin

Ansatz 1

3-Triethoxysilylpropanamin (1.81 g, 8.17 mmol), Paraformaldehyd (0.64 g, 21.31 mmol) und Diphenylphosphan (3.0 g, 16.11 mmol, 2.8 ml) wurden in Toluol (40 ml) vorgelegt. Das Gemisch wurde auf 80 °C erwärmt, 1.5 h gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die entstandene Suspension in Diethylether (50 ml) aufgenommen, filtriert, Diethylether aus dem Filtrat entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 44%.

Ansatz 2 (direktes Aufarbeiten)

3-Triethoxysilylpropanamin (1.81 g, 8.17 mmol), Paraformaldehyd (0.64 g, 21.31 mmol) und Diphenylphosphan (3.0 g, 16.11 mmol, 2.8 ml) wurden in Toluol (40 ml) vorgelegt. Das Gemisch wurde auf 80 °C erwärmt und 1.5 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die entstandene Suspension in Diethylether (50 ml) aufgenommen, filtriert, Diethylether aus dem Filtrat entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 37%.

¹H-NMR, ppm (400 MHz / CDCl₃): δ = 7.44 (m, 8H, H_{arom}), 7.30 (m, 12H, C_{arom}), 3.78 (q, 6H, ³J = 7.0 Hz, EtO), 3.60 (d, 4H, ²J_{HP} = 3.0 Hz, CH₂), 2.88 (m, 2H, CH₂), 1.54 (m, 2H, CH₂), 1.22 (t, 9H, ³J = 7.0 Hz, EtO), 0.50 (m, 2H, CH₂), ¹³C-NMR, ppm (101 MHz / CDCl₃): δ = 138.4 (d, ²J_{CP} = 13.0 Hz), 133.2 (d, ¹J_{CP} = 18.2 Hz), 128.5 (s), 128.4 (s), 128.4 (s), 59.3 (t, ³J_{CP} = 9.1 Hz), 58.7 (dd, ¹J_{CP} = 9.3 Hz, ³J_{CP} = 5.5 Hz), 58.3 (s), 19.8 (s), 18.4 (s), 7.8 (s), ³¹P-NMR, ppm, (162 MHz / CDCl₃): δ = -28.54.

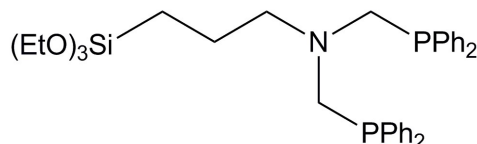


Abb. 5.14: Darstellung des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin.

5.2.14 Grafting des Linkers *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin auf Phenylen-PMO

N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin (230 mg, 0.37 mmol) wurde in eine Suspension von Phenylen-PMO (510 mg) in Toluol (50 ml) gegeben. Das Gemisch wurde 20 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, im Anschluss heiß filtriert, mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): δ = 134.1 (C_{arom}), 57.6 (CH_2). ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): δ = -60.56 ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^2)$), -74.64 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -83.19 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). ^{31}P -CP-MAS-NMR, ppm, (202.46 MHz): -29.57. CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{SiC}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{NP}_2)_{0.1} \cdot 2.35 \text{ H}_2\text{O}$ ber. C 43.42; H 4.87; N 0.57 gef. C 42.28; H 3.62; N 0.80, IR, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1660.48 (w), 1385.01 (w), 1156.02 (s), 1053.13 (s), 1020.00 (s), 918.85 (m), 809.31 (m), 744.85 (m), 723.16 (m), 694.20 (m).

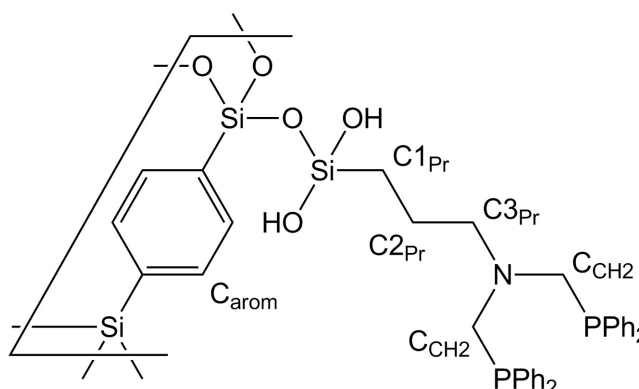


Abb. 5.15: Linker-PMO PMO-Si-NP₂.

5.2.15 Einbringen des Wilkinson-Katalysators Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) in PMO-Si-NP₂

Unter Schutzatmosphäre wurde PMO-Si-NP₂ (440 mg) in Benzol (12 ml) suspendiert und 0.5 h gerührt. RhCl(PPh₃)₃ (51.5 mg, 55.7 μmol) wurde zugegeben und die Suspension 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der zurückgebliebene Feststoff

mit Diethylether (2x 10 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): $\delta = 133.1$ (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 20.9 (CH_2), 9.5 (CH_2). ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): $\delta = -51.58$ ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^1)$), -61.91 ($\text{Si}_{\text{al}}(\text{T}^2)$), -74.67 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -83.16 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). ^{31}P -CP-MAS-NMR, ppm, (202.46 MHz): 30.15, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2987.95 (w), 1431.01 (w), 1157.44 (s), 1056.45 (s), 922.75 (m), 809.19 (w), 740.55 (m), 693.46 (m).

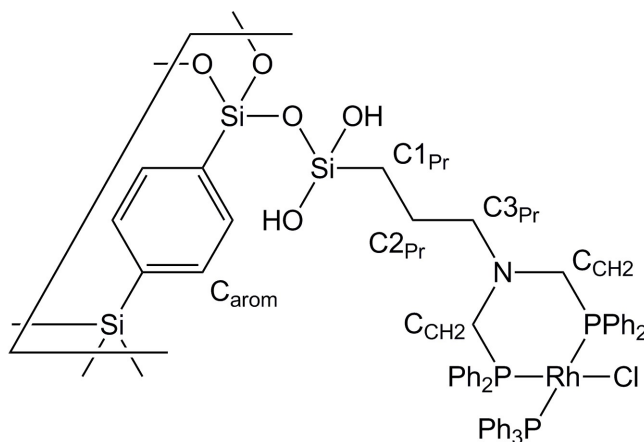


Abb. 5.16: Katalysator-PMO PMO-Si-NP₂-Rh.

5.2.16 Grafting von (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Phenylen-PMO

Ansatz 1: Verhältnis PMO : Silan 1:2

Zu einer Suspension von Phenylen-PMO (0.99 g) in Toluol (100 ml) wurde (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan (2.0 g, 8.02 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{SiC}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)_{0.4} \cdot 0.15 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.35 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ber. C 40.57; H 4.38; N 2.18
gef. C 40.68; H 4.63; N 2.04, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2947.42 (w), 1468.12 (w), 1384.39 (w), 1157.59 (s), 1051.01 (s), 1020.24 (s), 941.88 (m), 809.28 (m), 757.28 (m).

Ansatz 2: Verhältnis PMO : Silan 1:5

Zu einer Suspension von Phenylen-PMO (1.5 g) in Toluol (100 ml) wurde (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan (7.56 g, 30.31 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

CHNS, % : $C_6H_4O_3Si_2(SiC_5H_{12}NO_2)_{0.4} \cdot 0.5 C_2H_6O$ ber. C 41.29; H 4.54; N 2.14 gef. C 41.23; H 4.47; N 2.08, **IR, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2944.72 (w), 2782.40 (w), 2050.65 (w), 1466.53 (w), 1384.04 (w), 1155.69 (s), 1038.85 (s), 1019.17 (s), 809.06 (m), 757.84 (m).

Ansatz 3: Verhältnis PMO : Silan 1:10

Zu einer Suspension von Phenylen-PMO (1.2 g) in Toluol (100 ml) wurde (*N,N*-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan (12.0 g, 48.11 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

CHNS, % : $C_6H_4O_3Si_2(SiC_5H_{12}NO_2)_{0.4} \cdot 0.1 H_2O \cdot 0.3 C_2H_6O$ ber. C 40.61; H 4.28; N 2.20 gef. C 40.69; H 4.39; N 2.10, **IR, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2945.84 (w), 1742.83 (w), 1467.88 (w), 1384.13 (w), 1156.71 (s), 1042.99 (s), 1020.00 (s), 941.10 (m), 850.24 (m), 809.19 (m), 759.69 (m).

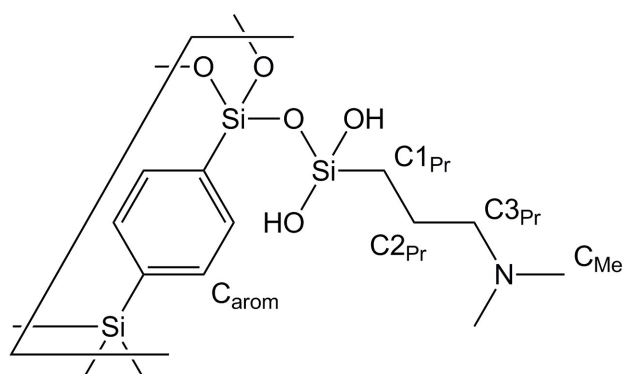


Abb. 5.17: Aminiertes PMO PMO-Si-NMe₂.

5.2.17 Synthese von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat

Zu einer vorgelegten Suspension von NaH (0.12 g, 5.00 mmol) in DMF (30 ml) wurde über einen Zeitraum von 15 min in trockenem DMF (20 ml) gelöstes Acridon (1.0 g, 5.12 mmol) zugegeben und das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung im Eisbad auf 0 °C wurde eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumiodid zugegeben, Ethyl-2-bromacetat (0.87 g, 5.21 mmol) langsam zugetropft und für weitere 30 min gerührt. Nach Zugabe der Lösung zu kaltem Wasser (100 ml) wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser (2x 20 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 67%.

¹H-NMR, ppm (400 MHz / CDCl₃): δ = 8.35 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz, C_{arom}), 7.82 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz, C_{arom}), 7.66 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, C_{arom}), 7.37 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz, C_{arom}), 5.44 (s, 2H, C_{CH2}), 4.22 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, C_{EtO}), 1.24 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz, C_{EtO}). **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3079.02 (w), 2988.68 (w), 2910.35 (w), 1747.11 (s), 1626.70 (m), 1596.72 (s), 1493.55 (s), 1466.26 (m), 1457.67 (m), 1377.74 (m), 1351.46 (m), 1291.97 (m), 1277.81 (m), 1192.73 (s), 1179.88 (s), 1118.00 (m), 1107.98 (m), 1068.76 (m), 1044.82 (m), 1023.84 (m), 1004.80 (m), 937.55 (m), 867.30 (m), 804.35 (m), 683.38 (m), 669.91 (s).

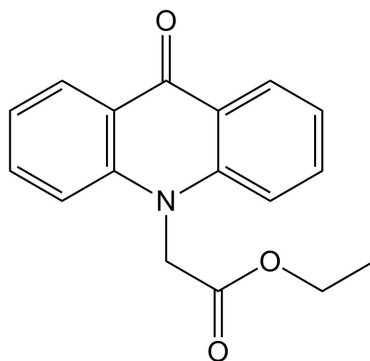


Abb. 5.18: Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat.

5.2.18 Synthese von *N*-(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetamid

Ansatz 1

Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat (0.2 g, 0.71 mmol) wurde in Toluol (30 ml) gelöst, mit 1,6-Diaminohexan (0.08 g, 0.71 ml, 0.71 mmol) versetzt und unter Rückfluss bei 110 °C 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute 0%.

Ansatz 2:

Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat (0.2 g, 0.71 mmol) wurde in Wasser (30 ml) gelöst, mit 1,6-Diaminohexan (0.08 g, 0.71 ml, 0.71 mmol) versetzt und unter Rückfluss bei 100 °C 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute 0%.

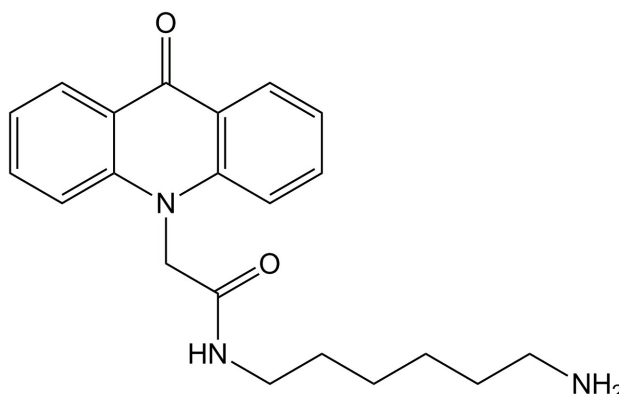


Abb. 5.19: *N*-(6-aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetamid.

5.2.19 Synthese der Maghemit-Nanopartikel

Eisenpulver (5.58 g, 0.1 mol) wurde in Dowtherm A (400ml) suspendiert und mit Oktansäure (57.7 g, 63.4 ml, 0.4 mol) versetzt. Die Suspension wurde bei 320 °C unter Rückfluss unter Verwendung eines Luftkühlers (1 m Länge) für 18 h gerührt. Die gesamte Apparatur war während der Heizphase mit Aluminiumfolie umwickelt. Nach Abkühlen wurde der Kühler mit Ethanol (200 ml) ausgespült. Die vereinigten Phasen wurden 24 h in indirektem Kontakt mit einem starken Permanentmagneten gelagert. Anschließend wurde die überstehende Flüssigkeit in Anwesenheit des Magneten abdekantiert, die zurückgehaltenen, magnetischen

Partikel filtriert und mit Ethanol (3x 50 ml) gewaschen und in Ethanol (50 ml) suspendiert. Ausbeute 56%.

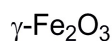


Abb. 5.20: Maghemit.

5.2.20 Synthese der magnetischen Nickelferrit-Nanopartikel

Eisenpulver (0.28 g, 5 mmol) wurde in Dowtherm A (30 ml) suspendiert und mit Oktansäure (5.77 g, 6.34 ml, 40 mmol) versetzt. Nach Aufheizen auf 320 °C wurde die Mischung unter Rückfluss unter Verwendung eines Luftkühler (1 m Länge) für 135 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf ca. 80 °C wurde Nickelpulver (0.16 g, 2.75 mmol) zugegeben, die Mischung erneut auf 320 °C geheizt und weitere 24 h gerührt. Die gesamte Apparatur war während der Heizphasen mit Aluminiumfolie umwickelt. Nach Abkühlen wurde der Kühler mit Ethanol (20 ml) ausgespült. Die vereinigten Phasen wurde 24 h in indirektem Kontakt mit einem starken Permanentmagneten gelagert. Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert, die zurückgehaltenen, magnetischen Partikel filtriert mit Ethanol (3x 10 ml) gewaschen und in Ethanol (10 ml) resuspendiert. Ausbeute 63%.

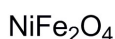


Abb. 5.21: Nickelferrit.

5.2.21 Synthese des magnetischen Phenylen-PMOs Fe-PMO

Aus der Ethanolsuspension (11.25 ml, 4.47 g Fe_2O_3 / 50 ml Ethanol) wurden die Nanopartikel (1.0 g, 6.26 mmol) durch Verdampfen des Ethanols bei 60 °C isoliert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Dieses wurde im Precursor 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (5.0 g, 12.52 mmol) aufgenommen und unter Schutzgas 5 h im Ultraschallbad homogenisiert. NaOH (1.9 g, 47.5 mmol) und C_{18}TAB (3.95 g, 10.07 mmol) wurden in Wasser (127 ml) vorgelegt und das Precursorgemisch tropfenweise zugegeben.

Dabei wurde das Precursor/Nanopartikelgemisch regelmäßig im Ultraschallbad resuspendiert um einer Agglomeration der Nanopartikel vorzubeugen. Nach vollständiger Zugabe wurde die Suspension 20 h bei Raumtemperatur und anschließend 24 h bei 95 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und getrocknet. Aus dem Rohprodukt wurde mittels Soxhletextraktion mit Ethanol über 4 d das Templat entfernt. Das gereinigte Produkt wurde in Ethanol suspendiert, magnetisch aufgereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 84%.

CHNS, % : $C_6H_4O_3Si_2(Fe_2O_3)_{0.45} \cdot 2.7 H_2O$ ($M = 300.77$ g/mol) ber. C 23.97; H 3.15 gef. C 24.09; H 3.27, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3345.00 (w), 1450.34 (w), 1156.96 (m), 1039.22 (s), 880.82 (m), 808.81 (m), 756.49 (m).

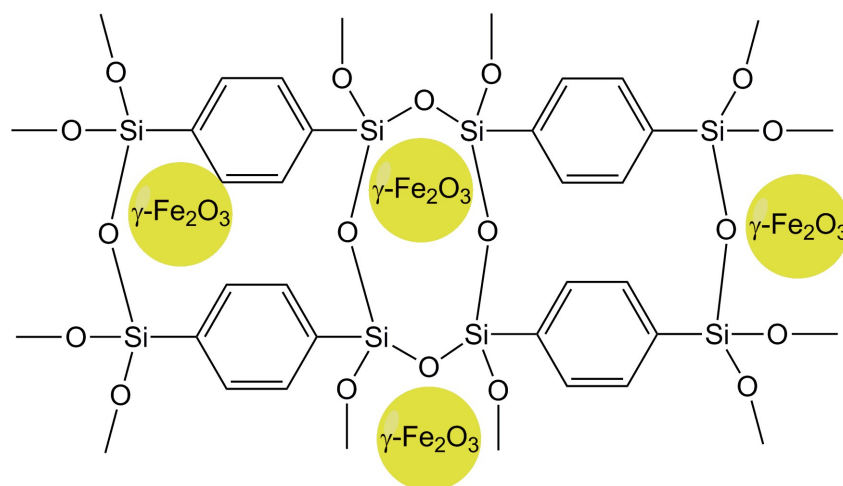


Abb. 5.22: Magnetisches PMOs Fe-PMO.

5.2.22 Synthese des Nitro-PMOs PMO-NO₂

Phenylen-PMO (2 g) wurde in Nitriersäure (Schwefelsäure (96%, 48 ml) und Salpetersäure (69%, 9 ml)) suspendiert und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde auf eiskühles destilliertes Wasser (400 ml) gegeben, filtriert und mit Wasser (6x 50 ml) gewaschen. Das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): $\delta = 131.0$. ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): $\delta = -74.35$ ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -83.20 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{NO}_2)_{0.3} \cdot 1.3 \text{ H}_2\text{O}$ ber. C 33.14; H 3.06; N 1.93 gef. C 33.28; H 3.19; N 1.79, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1541.23 (m), 1353.31 (m), 1158.30 (s), 1058.90 (s), 935.08 (m), 748.90 (m).

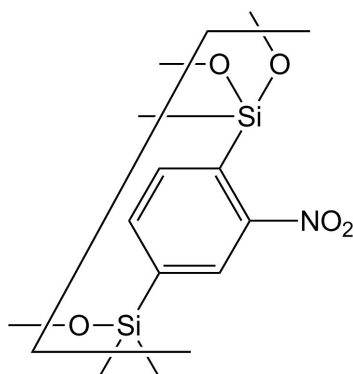


Abb. 5.23: Darstellung des Nitro-PMOs PMO- NO_2 .

5.2.23 Synthese des Amino-PMOs PMO- NH_2

Das Nitro-PMO (1 g) wurde in einer Lösung von SnCl_2 (2.18 g, 16.78 mmol) in HCl (37%, 30 ml) suspendiert und bei 27°C für 3 d gerührt. Die Suspension wurde in eisgekühltes Wasser (400 ml) gegeben, der Feststoff abfiltriert und dieser mit destilliertem Wasser (5x 50 ml) neutral gewaschen. Weitere Waschvorgänge wurden mit Isopropylamin (20 ml) und Ethanol (2x 50 ml) durchgeführt. Der Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

^{13}C -CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): $\delta = 132.2$. ^{29}Si -CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): $\delta = -71.00$ ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^2)$), -80.72 ($\text{Si}_{\text{ar}}(\text{T}^3)$). CHNS, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{NH}_2)_{0.3} \cdot 2.15 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.15 \text{ C}_3\text{H}_9\text{N}$ ber. C 33.30; H 4.44; N 2.71 gef. C 32.53; H 3.62; 3.53 **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3381.28 (w), 1738.59 (w), 1631.00 (w), 1374.72 (w), 1264.45 (w), 1204.35 (w), 1156.54 (s), 1046.72 (s), 1019.57 (s), 916.67 (m), 808.75 (m), 755.80 (m).

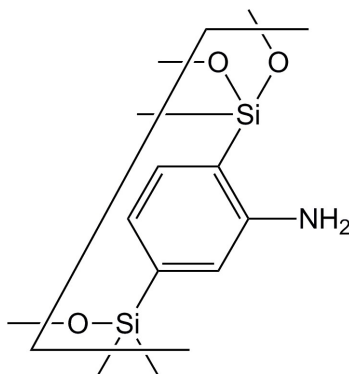


Abb. 5.24: Amino-PMO PMO-NH₂.

5.2.24 Synthese des Isocyanato-PMOs PMO-NCO

PMO-NH₂ (0.75 g, entsprechen 1.28 mmol NH₂-Gruppen) wurde in Toluol (80 ml), mit einer katalytischen Menge Triethylamin versetzt und Triphosgen (0.15 g, 0.51 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde auf 110 °C erhitzt und unter Rückfluss 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension, das Rohprodukt in trockenem DMF (50 ml) suspendiert, zur Neutralisation von in den Poren verbliebener Salzsäure mit Na₂CO₃ (0.5 g) versetzt und weitere 6 h bei 150 °C unter Rückfluss gerührt. DMF wurde abfiltriert, das PMO mit DMF (2x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 92%.

¹³C-CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): δ = 132.7 (C_{arom}), 121.1 (NCO) ²⁹Si-CP-MAS-NMR, ppm (99.36 MHz): δ = -74.11 (Si_{ar}(T²)), -83.57 (Si_{ar}(T³)). CHNS, % : C₆H₄O₃Si₂(NCO)_{0.3} · 0.5 C₃H₇NO ber. C 40.82; H 3.28; N 4.86 gef. C 38.30; H 5.80; N 5.19, IR, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3027.12 (w), 2978.94 (m), 2946.09 (m), 2738.90 (w), 2603.57 (m), 2497.43 (m), 2267.11 (w), 1604.47 (w), 1495.57 (m), 1474.39 (m), 1443.93 (m), 1397.08 (m), 1383.80 (m), 1364.74 (m), 1171.05 (m), 1071.89 (m), 851.17 (m), 807.21 (m), 727.47 (s), 693.79 (m).

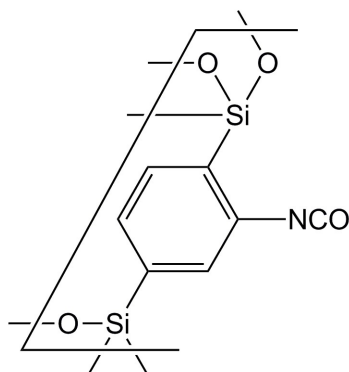


Abb. 5.25: Isocyanato-PMO PMO-NCO.

5.2.25 Synthese des magnetischen Nitro-PMOs Fe-PMO-NO₂

Fe-PMO (0.5 g) wurde in Nitriersäure (Schwefelsäure (96%, 24 ml) und Salpetersäure (69%, 4.5 ml)) suspendiert und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde in eiskühles Wasser (400 ml) gegeben, gefiltert, mit Wasser (6x 50 ml) pH-neutral gewaschen. Der Feststoff wurde in Wasser suspendiert, magnetisch abgetrennt, erneut filtriert, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 87%.

CHNS, % : C₆H₄O₃Si₂(Fe₂O₃)_{0.4}(NO₂)_{0.22} ber. C 28.34; H 1.59; N 1.21 gef. C 28.57; H 2.21; N 1.83, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1353.78 (w), 1058.12 (s).

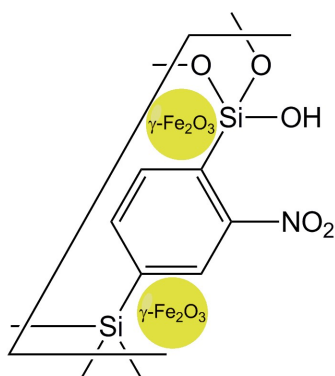


Abb. 5.26: Magnetisches, nitriertes PMO Fe-PMO-NO₂.

5.2.26 Synthese des magnetischen Amin-PMOs Fe-PMO-NH₂

Fe-PMO-NO₂ (0.25 g) wurde in Ethanol (50 ml) suspendiert, mit Natriumborhydrid (1 g, 26.43 mmol) und Cobaltchlorid-Hexahydrat (1.2 g, 5.04 mmol) versetzt und 24 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Der resultierende grünlich-schwarze Feststoff wurde magnetisch von der Lösung abgetrennt, filtriert und mit Ethanol (2x 200 ml) und Wasser (2x 200 ml) gewaschen. Der Feststoff wurde in Schwefelsäure (10%, 100 ml) suspendiert und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die folgende magnetische Aufreinigung schlug fehl. Ausbeute 0%.

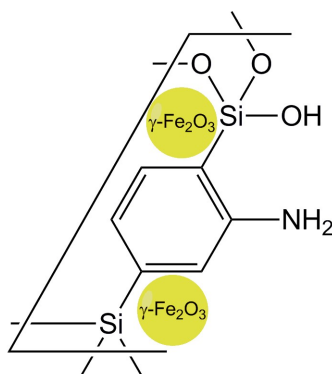


Abb. 5.27: Magnetisches, nitriertes PMO Fe-PMO-NH₂.

5.2.27 Grafting von (N,N-Dimethylaminopropyl)triethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Dimethylamino-PMOs Fe-PMO-Si-NMe₂

Fe-PMO (1 g) wurde in Toluol (100 ml) suspendiert und mit N,N-(Dimethylamino-propyl)triethoxysilan (2.0 g, 8.02 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, der hellbraune Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol (2x 50 ml) gewaschen und in Ethanol suspendiert. Der Kolben wurde 20 h neben einem Magneten gelagert und das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht magnetischen Niederschlag abdekantiert. Das zurückgehaltene Rohprodukt wurde mit Ethanol (20 ml) aufgenommen, filtriert, mit Ethanol (50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 93%.

CHNS, % : C₆H₄O₃Si₂(Fe₂O₃)_{0.45}(SiC₅H₁₄O₂N)_{0.74} ber. C 29.26; H 4.64; N 2.59 gef. C 28.83; H 4.24; N 3.04, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2935.59 (w), 1381.52 (w), 1018.62 (s), 839.85 (m), 755.78 (m).

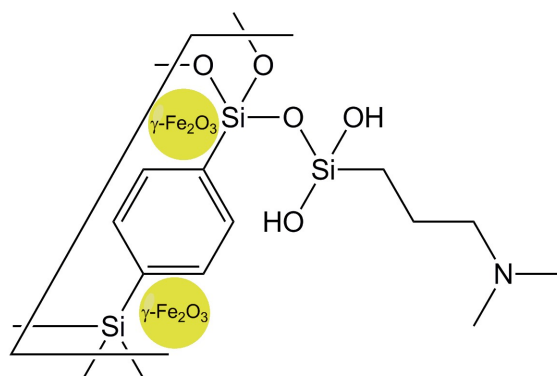


Abb. 5.28: Aminiertes, magnetisches PMO Fe-PMO-Si-NMe₂.

5.2.28 Grafting von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan auf Fe-PMO zur Synthese des magnetischen Mercapto-PMOs Fe-PMO-Si-SH

Fe-PMO (0.15 g) wurde in Toluol (20 ml) suspendiert, mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (0.03 ml, 0.032 g, 0.19 mmol) versetzt und 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration und Waschen mit Ethanol (2x 20 ml) wurde das Rohprodukt in Ethanol (20 ml) suspendiert und 20 h magnetisch isoliert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Feststoff in Ethanol (20 ml) aufgenommen, filtriert, mit Ethanol (2x 20 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 85%.

CHNS, % : C₆H₄O₃Si₂(Fe₂O₃)_{0.45}(SiC₃H₈O₂SH)_{0.23} · 2.28 H₂O ber. C 24.74; H 3.29; S 2.23 gef. C 24.42; H 2.96; S 2.53, **IR**, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3309.25 (w), 1629.98 (w), 1382.66 (w), 1156.34 (s), 1029.29 (s), 840.97 (m), 808.75 (m), 756.86 (m), 692.19 (m).

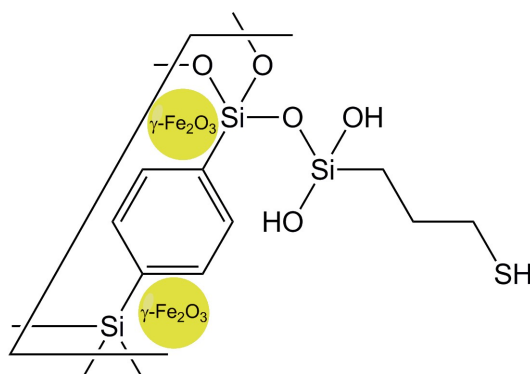


Abb. 5.29: Magnetisches Mercapto-PMO Fe-PMO-Si-SH.

5.2.29a Synthese von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid

Laurotactam (3.9 g, 20 mmol) wurde in konzentrierter Salzsäure (37%, 50 ml) 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde nach dem Abkühlen abfiltriert, mit destilliertem Wasser (3x 50 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 91%.

¹H-NMR, ppm (400 MHz / CDCl₃): δ = 5.57 (s, 1H), 3.92 (dd, 2H, ³J = 10.9, ³J = 6.0 Hz), 2.24 - 1.14 (m, 2H), 1.76 (s, 1H), 1.71 - 1.62 (m, 2H), 1.54 - 1.46 (m, 2H), 1.42 - 1.23 (m, 14H).

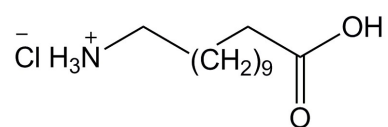


Abb. 5.30a: 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid.

5.2.29b Synthese von 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid

Thionylchlorid (0.65 g, 0.4 ml, 5.50 mmol) wurde tropfenweise und unter ständigem Rühren zu Ethanol (5 ml) gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 12-Aminododekanonsäure Hydrochlorid (1.4 g, 5.00 mmol) zugegeben, 16 h bei 25 °C und weitere 6 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Das Thionylchlorid wurde zusammen mit dem Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgetrennt und der zurückgebliebene Feststoff in einer 1:1-Mischung aus Wasser und THF (20 ml) aufgenommen. Die Lösung wurde unter Rühren mit Natriumcarbonat (1.0 g) in kleinen Portionen versetzt. Nach kurzer Standzeit wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase erneut mit Natriumcarbonat (0.5 g) versetzt und mit frischem THF (20 ml) extrahiert. Aus den zusammengeführten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel entfernt. Die Ausbeute war quantitative.

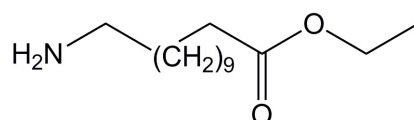


Abb. 5.30b: Ethyl-12-aminododekanoat.

5.2.29c Synthese und Aufbringen auf Maghemitnanopartikel von Ethyl-12-amino-*N*-hydroxydodekanimidat

Ethyl-12-aminododekanoat (0.7 g, 2.87 mmol) wurde in in einer Lösung von Hydroxylamin in Wasser (50%, 0.5 ml, 7.72 mmol) aufgenommen und 24 h bei 40°C gerührt. Wasser (5 ml, 0°C) wurde zugesetzt und die Lösung 3 h bei 0 °C gerührt. Destilliertes Wasser (10 ml, 0°C) und Maghemitnanopartikel, suspendiert in Ethanol (8 ml, 0°C), wurden zugesetzt und die Suspension unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur 24 h gerührt. Die gecoateten Maghemitnanopartikel wurden magnetisch abgetrennt, filtriert, mit Ethanol (20 ml) gewaschen und in Ethanol (5 ml) aufgenommen. Die Ausbeute betrug 96%.



Abb. 5.31: *Ethyl-12-amino-N-hydroxydodekanimidat* (links) und *gecoatete Maghemitnanopartikel* (rechts).

5.2.30a Beschichtung von Maghemitnanopartikeln mit SiO₂

Maghemitanopartikeln (suspendiert in 5 ml Ethanol) wurden in einer 10:1 Mischung von Ethanol in Wasser (20 ml) suspendiert und im Ultraschallbad 30 min behandelt. Nach Zugabe von Ammoniaklösung (5 ml) wurde in Ethanol (10 ml) gelöstes TEOS (10 ml) langsam über einen Zeitraum von 30 min zugetropft und die Suspension 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel wurden magnetisch abgetrennt, mit Ethanol (20 ml) gewaschen und in Ethanol (5 ml) zur Lagerung und späteren Verwendung suspendiert.

5.2.30b Erhöhung der Schichtdicke

Maghemitanopartikeln (suspendiert in 5 ml Ethanol) wurden in einer 10:1 Mischung von Ethanol in Wasser (20 ml) suspendiert und im Ultraschallbad 30 min behandelt. Nach Zugabe von Ammoniaklösung (5 ml) wurde in Ethanol (10 ml) gelöstes TEOS (20 ml) langsam über

einen Zeitraum von 30 min zugetropft und die Suspension 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel wurden magnetisch abgetrennt, mit Ethanol (20 ml) gewaschen und in Ethanol (5 ml) zur Lagerung und späteren Verwendung suspendiert.

5.2.31 Katalytische Wasseraddition

PMO-Si-HgOAc (5 bzw. 25 mg) wurde in Wasser (20 ml) suspendiert, 1-Hexin (1 ml) und zwei Tropfen Säure zugegeben und die Mischung 12 bis 96 h bei Raumtemperatur bzw. bei 80 °C (siehe Tabellen 3.1 und 3.2) gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Suspension mit CDCl₃ (1 ml) versetzt, 1 min gerührt, die organische Phase abgetrennt und diese NMR-spektroskopisch untersucht.

Hexin:

¹H-NMR, ppm (400 MHz / CDCl₃): δ = 2.19 (td, 2H, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, C3), 1.93 (t, 1H, ⁴J = 2.6 Hz, C1), 1.58 - 1.36 (m, 4H, C4,5), 0.91 (t, 3H, ³J = 7.2 Hz, C6).

Hexanon:

¹H-NMR, ppm (400 MHz / CDCl₃): δ = 2.38 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, C3), 2.09 (s, 3H, C1), 1.57 - 1.45 (m, 2H, C4), 1.34 - 1.21 (m, 2H, C5), 0.86 (t, 3H, ³J = 7.3 Hz, C6).

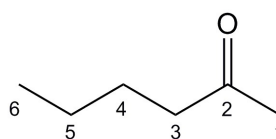
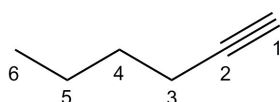


Abb. 5.32: Hexin (links) und 2-Hexanon (rechts).

5.2.32 Katalytische Hydroborierung von Styrol mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator

Wilkinsonkatalysator (1 mg) bzw. heterogenisierter Wilkinsonkatalysator (3 mg) wurden vorgelegt und Catecholboranlösung (7.80 ml, 1 M in THF) sowie Styrol (1 ml, 8.73 mmol) zugegeben. Die Lösung bzw. Suspension wurde 96 h bei Raumtemperatur gerührt, eine Probe

zur Umsatzbestimmung entnommen und weitere 24 h gerührt. Die entnommene Probe wurde analog der restlichen Reaktion aufgearbeitet. Nach 120 h Reaktionszeit wurde das Gemisch auf 0 °C gekühlt, mit Ethanol (2 ml) versetzt, Wasserstoffperoxidlösung (6 ml, 30%) zugegeben und 5 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat mit Diethylether (2x 10 ml) gewaschen und die kombinierten organischen Phasen über Magnesiumsulfat (1 g) getrocknet. Der Überstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht.



Abb. 5.33: 1-Phenylethanol (links) und 2-Phenylethanol (rechts).

5.2.33 Katalytische Darstellung von Methyl-4-carbamoylbenzoat mit heterogenisiertem Wilkinsonkatalysator

Methyl-4-cyanobenzoat (0.2 g, 1.24 mmol) und Acetaldoxim (368 mg, 6.24 mmol) wurden in Toluol (20 ml) gelöst, mit PMO-Si-NP₂-Rh (20 mg bzw. 70 mg) versetzt und 4 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ zum Teil entfernt, der aufkonzentrierte Rückstand mit Wasser (20 ml) aufgenommen und weitere 1 h bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser (10 ml) gewaschen und anschließend in Ethanol (10 ml) gelöst. Nach Erhitzen auf 80 °C wurde 1 h gerührt, der als Feststoff verbliebene Katalysator in der Hitze abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Die Umsätze wurden mittels NMR bestimmt.

¹H-NMR, ppm (400 MHz / MeOD): δ = 8.10 (d, 2H, ³J = 8.7 Hz, C_{arom}), 7.96 (d, 2H, ³J = 8.7 Hz, C_{arom}), 3.93 (s, 3H, CH₃), 0.91 (t, 3H, ³J = 7.2 Hz, C6). ¹³C-NMR, ppm (101 MHz / MeOD): δ = 171.3 (C9), 167.7 (C7), 139.3 (C4), 134.2 (C1), 130.6 (C2,6), 128.8 (C3,5), 52.9 (C8), IR, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3402.67 (m), 3183.99 (m), 2964.21 (m), 1721.68 (s), 1655.06 (s), 1621.75 (m), 1571.61 (m), 1507.91 (w), 1433.00 (m), 1415.82 (m), 1395.52 (m), 1311.76 (w), 1195.38 (s), 1144.58 (m), 1112.27 (s), 1017.66 (m), 959.62 (m), 869.00 (m), 835.77 (m), 762.50 (m), 711.87 (m), 665.41 (m).

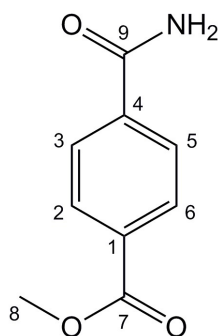


Abb. 5.34: Methyl-4-carbamoylbenzoat.

5.2.34 Einbringen von Methantrisulfonsäure in das Phenylen-PMO

Ansatz 1 Chloroform:

Phenylen-PMO (0.18 g) wurde in einer Mischung aus Methantrisulfonsäure (51.6%, 0.36 g) und Chloroform (0.36 g, 0.24 ml) suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, das Produkt verblieb feucht.

$^1\text{H-MAS-NMR}$, ppm (500.1 MHz): δ = 6.87 (H_{arom}), 4.75 (SO_3H), 0.52 (CH). $^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$, ppm (125.76 MHz): δ = 133.0 (C_{arom}) **CHNS**, % : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3)_{0.9} \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.25 \text{CHCl}_3$ ber. C 14.68; H 4.11; S 14.80 gef. C 14.73; H 4.12; N 14.71

Ansatz 2 Acetonitril:

Phenylen-PMO (0.18 g) wurde in einer Mischung aus Methantrisulfonsäure (51.6%, 0.36 g) und Acetonitril (0.36 g, 0.46 ml) suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

$^1\text{H-MAS-NMR}$, ppm (500.1 MHz): δ = 7.27 (H_{arom}), 6.30 (SO_3H). $^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$, ppm (125.76 MHz): δ = 133.3 (C_{arom}) **CHNS**, % $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Si}_2(\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3)_{0.9} \cdot 7.85 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.05 \text{MeCN}$ ber. C 15.17; H 4.26; N 0.13; S 15.62 gef. C 14.51; H 3.53; N 0.84; S 14.82

Ansatz 3 1,4-Dioxan:

Phenylen-PMO (0.18 g) wurde in einer Mischung aus Methantrisulfonsäure (51.6%, 0.36 g) und 1,4-Dioxan (0.36 g, 0.35 ml) suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

¹H-MAS-NMR, ppm (500.1 MHz): δ = 6.81 (H_{arom}), 4.71 (SO₃H), 2.74 (CH). ¹³C-CP-MAS-NMR, ppm (125.76 MHz): δ = 133.0 (C_{arom}), 65.61 (Dioxan) CHNS, % : C₆H₄O₃Si₂(CH(SO₃H)₃)_{0.65} · 7.3 H₂O ber. C 16.70; H 4.47; S 13.07 gef. C 15.95; H 3.71; S 12.53

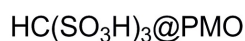


Abb. 5.35: Mit Methantrisulfonsäure versetzter PMO.

5.2.35 Kristallisation von Salzen der Methantrisulfonsäure

Methantrisulfonsäure (51.6%, Mengen siehe Tab. 3.6) wurde mit Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumacetat, Kaliumhydroxyd, Caesiumcarbonat, Triamintricarbonylchrom(0), Cobaltcarbonat, Cobaltacetat, Kupferacetat, Kupfercarbonat, Zinkacetat bzw. Bleiacetat (Mengen siehe Tabelle 3.6) versetzt und an einem geschützten Ort bis zur Kristallisation gelagert. Die entstandenen Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse vermessen.

Tabelle 5.1: CHNS Werte der kristallisierten Salze der Methantrisulfonsäure

	m / g/mol	C ber	C gef	H ber	H gef	N ber	N gef	S ber	S gef	
$(\text{NH}_4)_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]$	307.31	3,82	3,74	4,42	4,46	13,36	13,34	30,58	30,62	·0.4 H_2O
$\text{Na}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	376.21	3,19	3,31	1,88	1,59			25,57	25,09	
$\text{K}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	388.50	2,95	3,18	1,24	0,80			23,66	23,32	·1 H_2O
$\text{Cs}_2(\text{H}_3\text{O})[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	556.04	2,16	2,16	1,07	1,09			17,43	17,30	
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HC}(\text{SO}_3)_3)_2]$	935.40	2,86	2,88	3,12	3,22			22,89	22,99	·2 H_2O
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	949.24	2,53	2,50	3,19	2,78			20,26	20,29	
$\text{Pb}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1254.09	1,92	2,02	1,29	1,60			15,34	16,06	

Die letzte Spalte enthält die Menge an Wasser die in die angegebenen Werte mit einberechnet wurden. Dieses veränderte die Elementaranalyse, wurde aber nicht in den Kristall eingebaut.

6 Literaturverzeichnis

- [001] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3302–3308.
- [002] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9611–9614.
- [003] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, 402, 867–871.
- [004] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry*, **1994**, 66, 8.
- [005] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114 (27), 10834–10843.
- [006] D. Zhao, J. Feng, Q. Hou, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 280, 279, 5350, 548–552. J.
- [007] Weitkamp, *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175–188.
- [008] J. A. S. Costa, A. C. F. S. Garcia, D. O. Santos, V. H. V. Sarmiento, A. L. M. Porto, M. E. de Mesquita, L. P. C. Romão, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 2, 197–207.
- [009] H. B. Hassan, M. A. Abdel Rahim, M. W. Khalil, R. F. Mohammed, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2014**, 9, 760–777.
- [010] M. Iwamoto, *Molecules*, **2011**, 16, 7844–7863.
- [011] K. Ikeda, Y. Kawamura, T. Yamamoto, M. Iwamoto, *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 106–110.
- [012] S. M. Mahurin, J. S. Lee, X. Wang, S. Dai, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 368, 41–48.
- [013] M. Guo, X. Zou, H. Ren, F. Muhammad, C. Huang, S. Qiu, G. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 1, 142, 194–201.
- [014] C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 47, 12289–12296.
- [015] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro, J. Primo, *J. Catal.*, **1996**, 161, 2, 783–789.
- [016] T. Ookoshi, M. Onaka, *Chem. Commun.*, **1998**, 2399–2400.
- [017] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, *Catal. Today*, **1998**, 44, 327.
- [018] M. Puanngam, F. Unob, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 154, 578–587.

-
- [019] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 500–503.
- [020] P. N. Bartlett, J. Marwan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 62, 73–79.
- [021] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1431–1442.
- [022] L. C. Klein, *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Springer Verlag, **1994**.
- [023] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- [024] I. A. Rahman, M. Jafarzadeh, C. S. Sipaut, *Ceram. Int.*, **2009**, 35, 5, 1883–1888.
- [025] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1352–1354.
- [026] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 3290–3328.
- [027] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5660–5661.
- [028] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 1808–1811.
- [029] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Rippmeester, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3857–3863.
- [030] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2006**, 79, 10, 1463–1475.
- [031] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, 368, 317–321.
- [032] K. S. M. Salih, P. Mamone, G. Dörr, T. O. Bauer, A. Brodyanski, C. Wagner, M. Kopnarski, R. N. K. Taylor, S. Demeshko, F. Meyer, V. Schünemann, S. Ernst, L. Gooßen, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1430–1435.
- [033] <http://www.uni-kl.de/magnenz/index.html>, abgerufen am 21. Juli, 2016.
- [034] A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniaksynthese*, Verlag Chemie, Weinheim, **1951**.
- [035] F. Fischer, H. Tropsch, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1926**, 59, 830–831.
- [036] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, **2008**.
- [037] J. G. Cohn, *Environ. Health Perspect.*, **1975**, 10, 159–164.
- [038] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1998–2007.
- [039] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2008–2022.
- [040] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/, abgerufen am 29. Juli, 2016.
- [041] K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2024–2032.

-
- [042] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3740–3747.
- [043] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3760–3765.
- [044] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3748–3759.
- [045] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3524–3535.
- [046] E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6738–6764.
- [047] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6722–6737.
- [048] J. E. Penick, Mobile Oil Company, *Fluid catalytic cracking*, Patent Number US 4064039 A, **1977**.
- [049] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme-Verlag, **1991**.
- [050] C. A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press, **1983**.
- [051] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [052] W. Gottwald, K. H. Heinrich, *UV/Vis-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [053] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**.
- [054] A. J. Blake, W. Gregg, J. M. Cole, J. S. O. Evans, P. Main, S. Parsons, D. J. Watkin, *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice*, 2nd Edition, Oxford University Press, **2009**.
- [055] L. S. Zevin, G. Kimmel, *Quantitative X-Ray Diffractometry*, Springer-Verlag, New York, **1995**.
- [056] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermogravimetrischen Analyse*, Springer, Berlin, **1989**.
- [057] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, **1984**.
- [058] B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektroskopie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [059] P. Zeeman, *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin*, **1882**, 127.
- [060] Eintrag zu Wasserstoff in *Römpf Online*, Georg Thieme Verlag, abgerufen am 20. Juli, 2016.
- [061] Eintrag zu Kohlenstoff in *Römpf Online*, Georg Thieme Verlag, abgerufen am 20. Juli, 2016.
- [062] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, Vol. 62, No. 21, **1997**, 7512–7515

-
- [063] H. Günther, *NMR-Spektroskopie, 3. Auflage*, Thieme-Verlag, **1991**.
- [064] Eintrag zu Ethanol in *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Protonen Spektrum, abgerufen am 21. Juli, 2016.
- [065] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, **1958**, 182, 1659.
- [066] http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Frauke_Richter/html/index.html, abgerufen am 14. Juli, 2016.
- [067] A. Jablonski, *Nature*, **1933**, 131, 839–840.
- [068] A. Beer, *Annalen der Physik und Chemie*, **1852**, 86, 78–88.
- [069] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond.*, **1913**, A 88, 605, 428–619.
- [070] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/26/Braggs_Law.svg, abgerufen am 14. Juli, 2016.
- [071] W. H. Miller, *A Treatise on Crystallography*, **1839**, Cambridge.
- [072] S. Brunbauer, P. H. Emmet, E. Teller, *JACS*, **1938**, 60, 2, 309–319.
- [073] I. Langmuir, *JACS*, **1918**, 40, 9, 1361–1403.
- [074] W. Thomson, *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1871**, 42, 282, 448–452.
- [075] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 4, 603–619.
- [076] T. Wagner, S. Krotzky, A. Weiß, T. Sauerwald, C-D. Kohl, J. Roggenbuck, M. Tiemann, *Sensors*, **2011**, 11, 3, 3135–3144.
- [077] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- [078] D. Schaffner, *Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern*, **2010**.
- [079] K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700–6710.
- [080] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9611–9614.
- [081] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- [082] Eintrag zu Quecksilber(II)acetat in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05. Juli, 2016.
- [083] Eintrag zu Quecksilber(II)oxid in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 05. Juli, 2016.
- [084] P. F. Barron, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 236, 2, 157–161.

-
- [85] M. Hemgesberg, Dissertation *Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern*, **2013**.
- [86] M. Anpo, T. Matsuura, *Photochemistry on Solid Surfaces*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1989**.
- [87] X. Mei, C. Wolf, *Crystal Growth and Design*, **2005**, 5, 1667.
- [88] Q.-W. Lu, T. R. Hoye, C. W. Macosko, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2310–2328.
- [89] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, Vol. 62, No. 21, **1997**, 7512–7515
- [90] K. Kellner, A. Tzschach, Z. Nagy-Magos, L. Markó, *J. Organometallic Chemistry* **1980**, 193, 307–314.
- [91] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktion der organischen Chemie 4. Auflage (August 2004)*, Teubner, Wiesbaden, **2004**, 223–226.
- [92] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev, *Top. Curr. Chem.*, **1982**, 102, 199–236.
- [93] K. Afarinkia, J. I. G. Cadogan, C. W. Rees, *Synlett*, **1990**, 7, 415–416.
- [94] A. Grünberg, X. Yeping, H. Breitzke, G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 6993–6998.
- [95] H. Zhao, J. Peng, M. Cai, *Catal. Lett.*, **2012**, 142, 138–142.
- [96] A. Pasteur, *Dissertation*, **2014**, Cuvillier, Göttingen.
- [97] E. L. Cussler, *Diffusion - Mass transfer in fluid systems*, 3. Edition, Cambridge University Press, **2009**.
- [98] S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 184–187.
- [99] S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 891–908.
- [100] *Dowtherm A Heat Transfer Fluid, Product Technical Data*, The Dow Chemical Company, **1997**
- [101] Y.-C. Lin, M.-R. Liang, Y.-C. Lin, C.-T. Chen, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13059–13067.
- [102] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, John Wiley & Sons, **2006**, 382.
- [103] R. Fichte, "Ferroalloys", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [104] E. C. Stoner, E. P. Wohlfahrt, *Phios. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **1948**, 599.
- [105] M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2008**, 841–843.

-
- [106] B. Müller, W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*, Vincentz Network **2004**.
- [107] X. Wang, Y. He, M. Pan, Q. Lin, *Applied Chemical Industry* **2008-09**
- [108] W. Su, S. Li, H. Cai, Patenschrift Publication Number CN1235874 C **2006**.
- [109] J. Román, R. Vera, M. Bagnara, A. M. Carvajal, W. Aperador, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2014**, 9, 580–592.
- [110] S. M. Arlauckas, J. A. Hurowitz, N. J. Tosca, S. M. McLennan, *35th Lunar and Planetary Science Conference*, **2004**.
- [111] T. Satoh, S. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Miyaji, Z. Imai, *Tetrahedron Letters* **52** **1969**, 4555–4558.
- [112] M. Hemgesberg, S. Schütz, C. Müller, M. Schlörholz, H. Latzel, Y. Sun, C. Ziegler, W. R. Thiel, *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 259, 406–415.
- [113] M. J. Ferner, *Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern*, **2016**.
- [114] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **2000**, 376.
- [115] Eintrag zu 1-Hexin in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 16. Juni, 2016.
- [116] Eintrag zu 2-Hexanon in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 16. Juni, 2016.
- [117] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie - Basiswissen II*, Springer, **2008**.
- [118] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, **2006**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [119] J. Zhang, B. Lou, G. Guo, L. Dai, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 1670–1672.
- [120] T. C. Morrill, C. A. D'Souza, L. Yang, A. J. Sampognaro, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 2481–2484.
- [121] H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.*, **1975**, 4, 10, 1095–1096.
- [122] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 10, 854–855.
- [123] K. Burges, W. A. Van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 24, 9350–9359.
- [124] D. H. Nguyen, J. Bayardon, C. Salomon-Bertrand, S. Jugé, P. Kalck, J.-C. Daran, M. Urrutigoity, M. Gouygou, *Organometallics* **2012**, 31, 857–869.
- [125] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 2280–2282.
- [126] D. Kang, J. Lee, H.-Y. Lee, *Org. Synth*, **2012**, 89, 66–72.

-
- [127] V. Y. Kukushikin, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1–21 und Referenzen hiervon.
- [128] Eintrag zu Methyl-4-Cyanobenzoat in der Apollo Scientific Limited Datenbank, abgerufen am 23. Juni, 2016
- [129] W. Bonrath, F. Aquino, A. Haas, S. Hoppmann, T. Netscher, F. Pace, H. Pauling, *Sustainability*, **2009**, 1, 161–168.
- [130] M. Theilkuhl, *Ann. Chem.Pharm.*, **1868**, 147, 134–145.
- [131] R. J. Hall, R. A. Johnson, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1980**, 149–155.
- [132] B. Oelkers, D. Schaffner, Y. Sun, W. R. Thiel, eingereicht.

7 Anhang

7.1 IR-Spektren

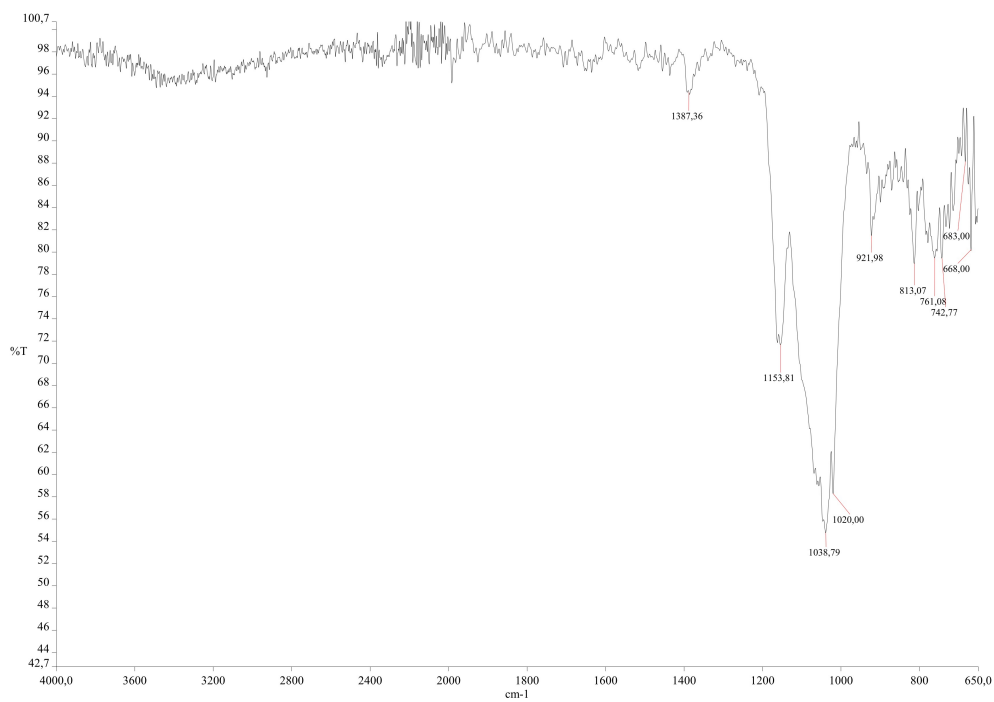


Abb. 7.1: IR-Spektrum von Phenylen-PMO.

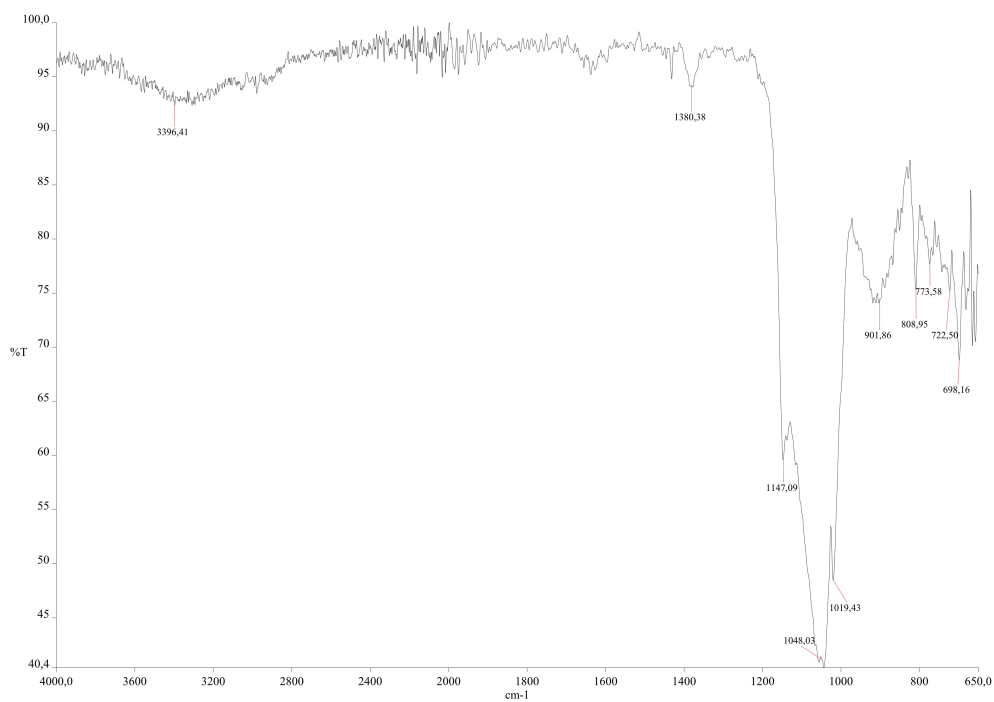


Abb. 7.2: IR-Spektrum vom Produkt aus Biphenylen-PMO Synthese.

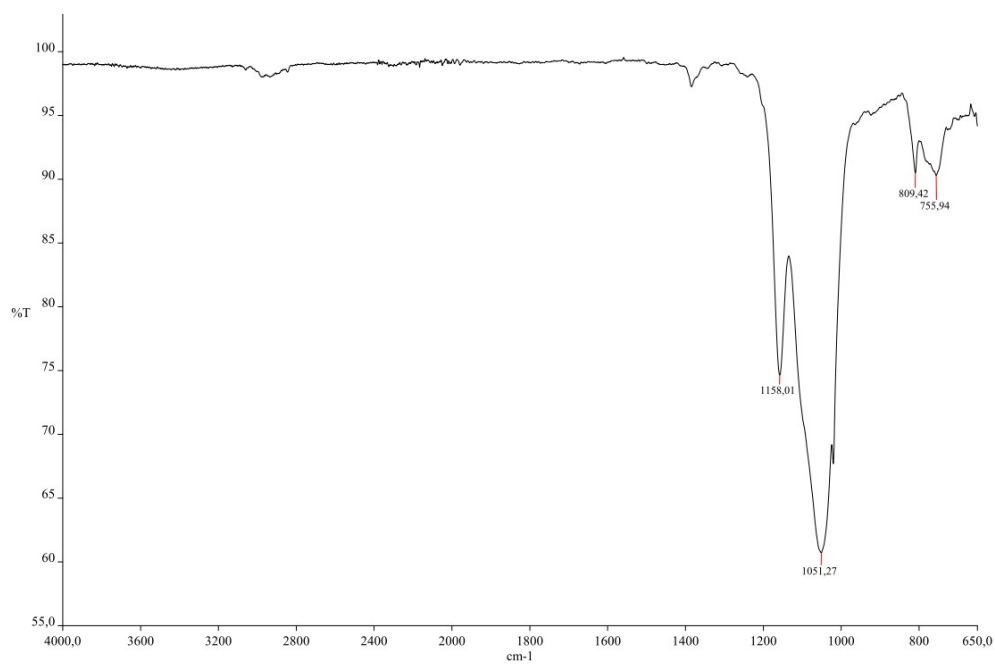


Abb. 7.3: IR-Spektrum von PMO-Si-SH.

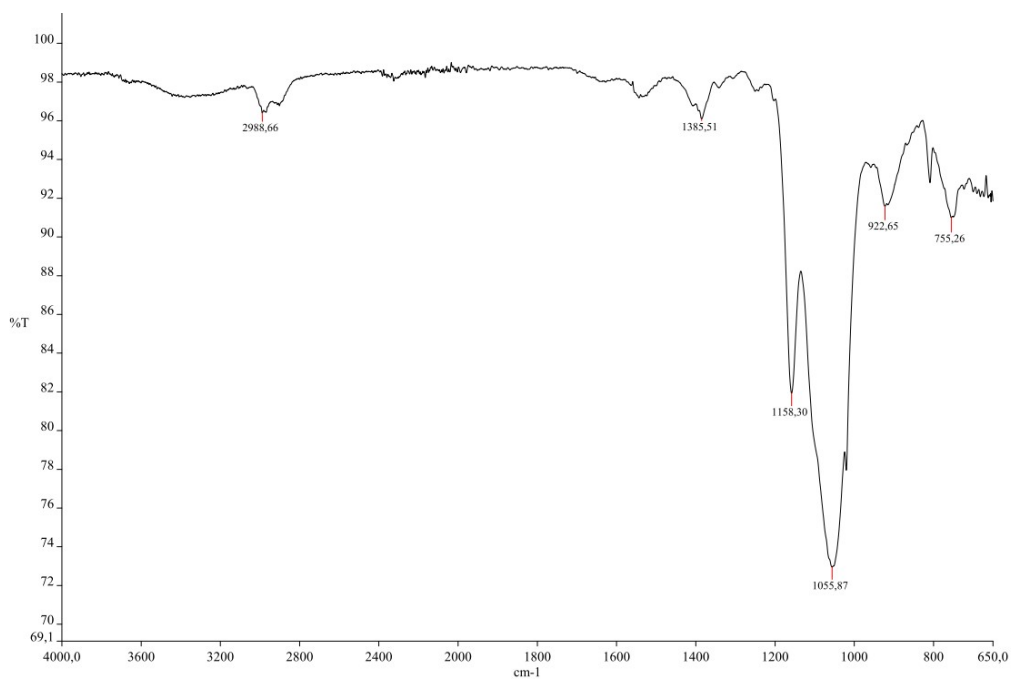


Abb. 7.4: IR-Spektrum von PMO-Si-SHgOAc.

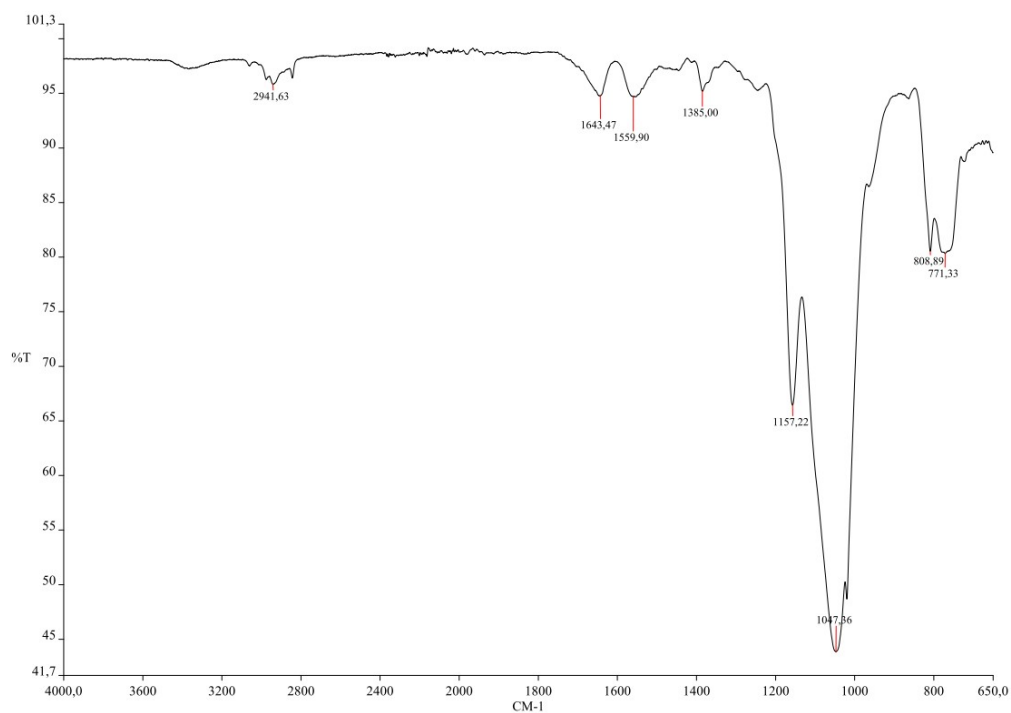


Abb. 7.5: IR-Spektrum von PMO-Si-NCO.

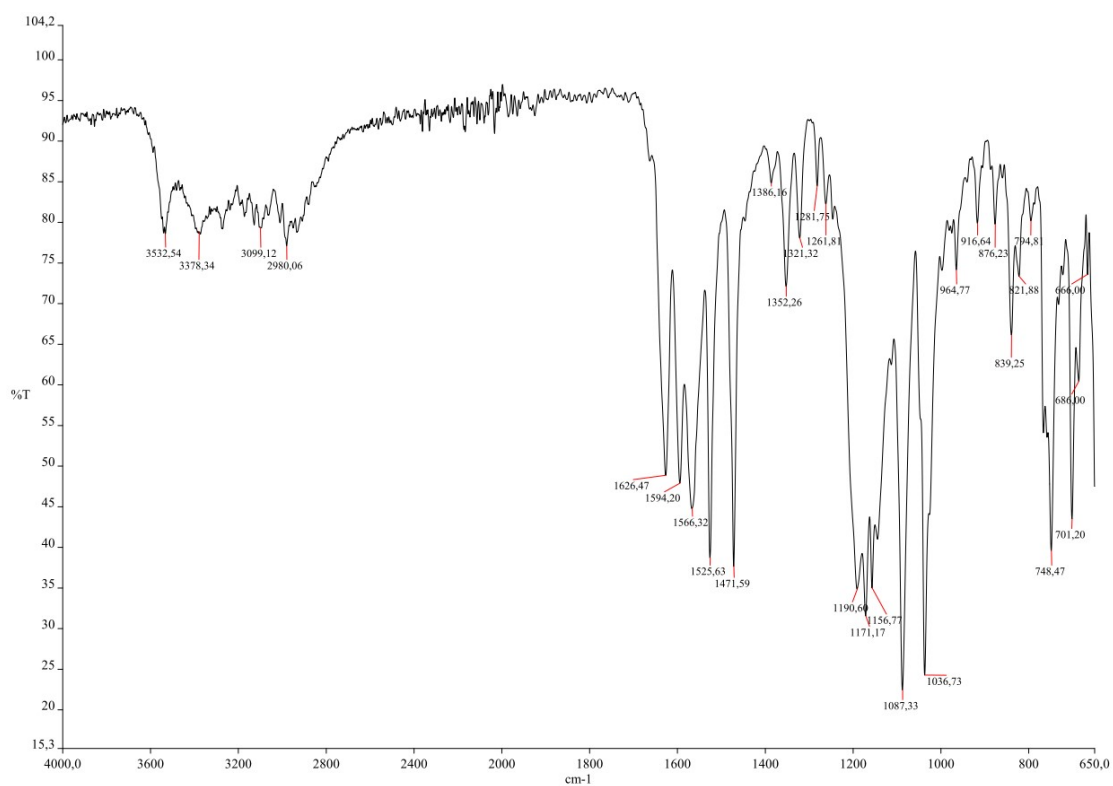


Abb. 7.6: IR-Spektrum von Acridon.

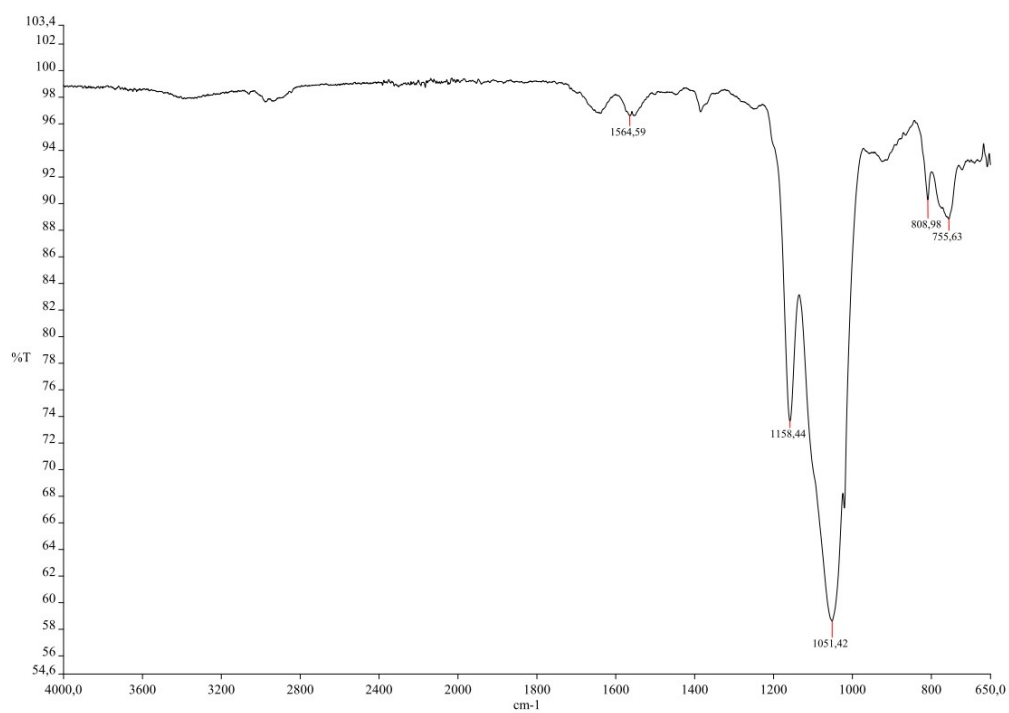


Abb. 7.7: IR-Spektrum von PMO-Si-NHC(O)-ACR.

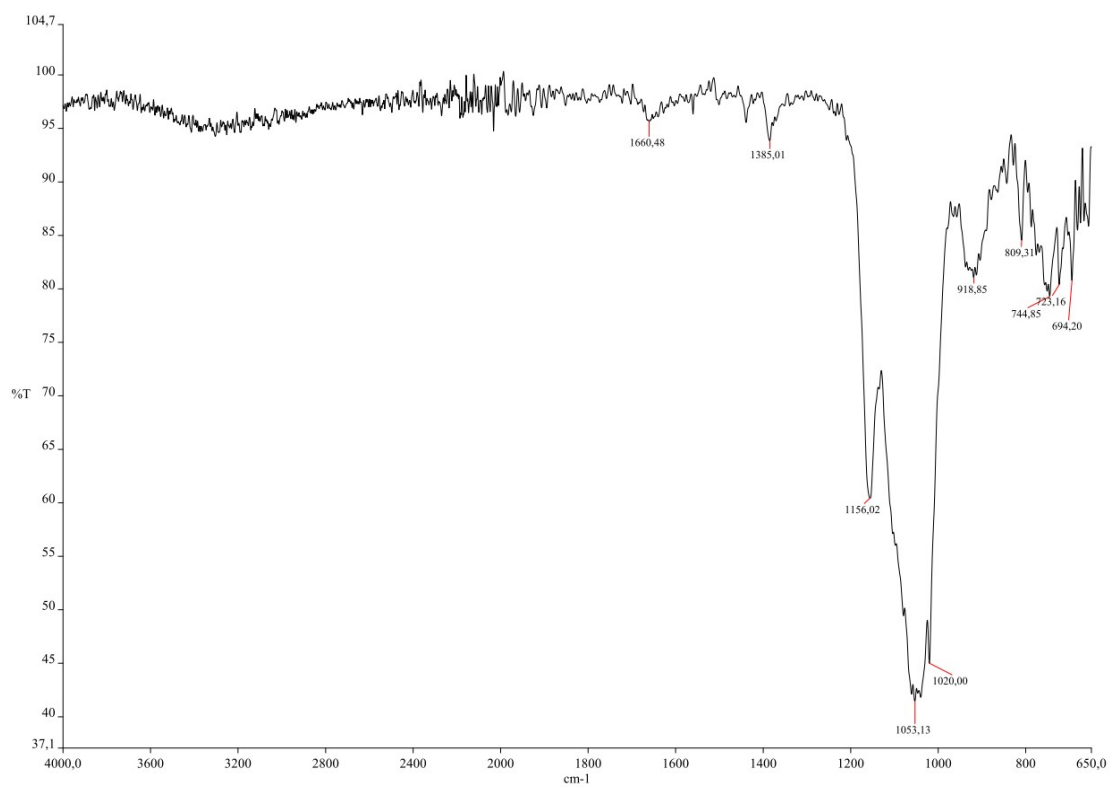


Abb. 7.8: IR-Spektrum von PMO-Si-NP₂.

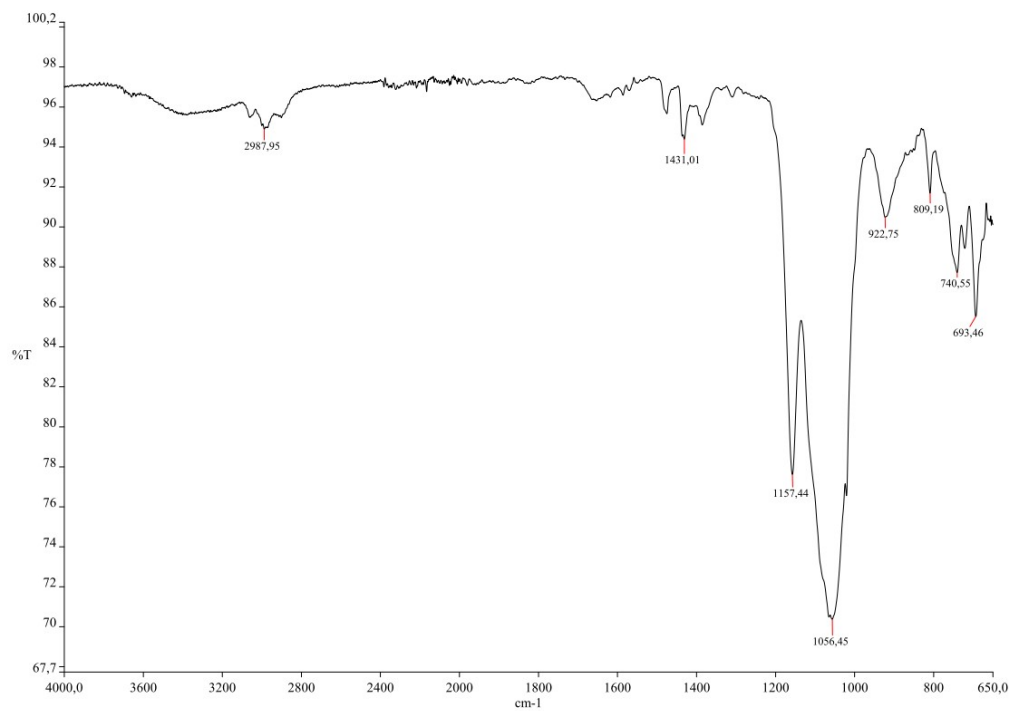


Abb. 7.9: IR-Spektrum von PMO-Si-NP₂-Rh.

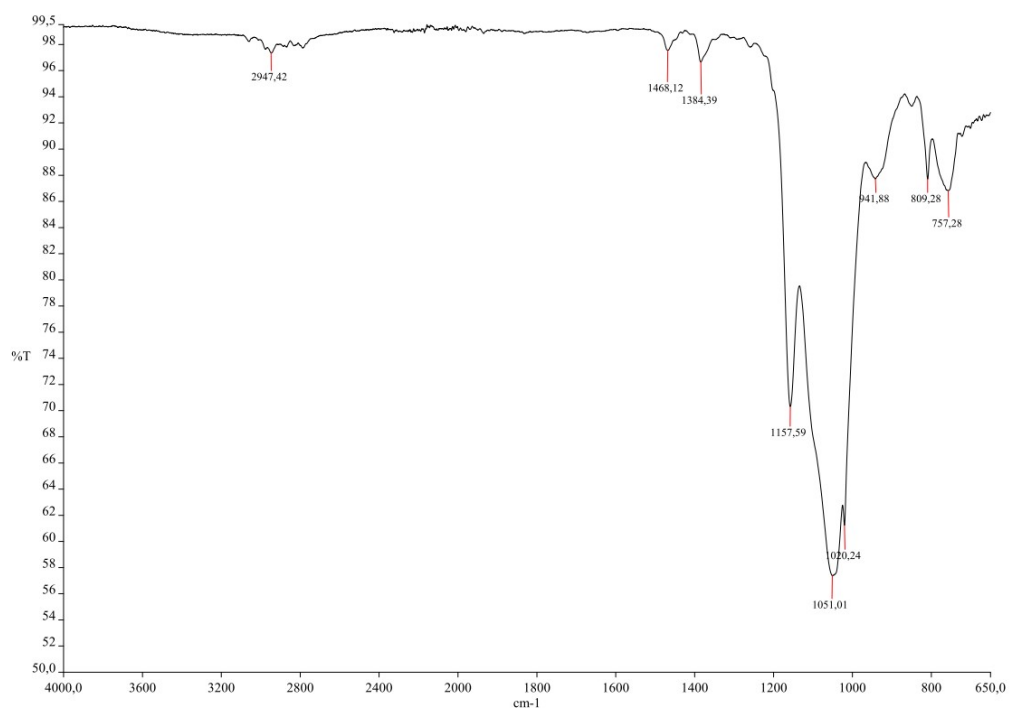


Abb. 7.10: IR-Spektrum von PMO-Si-NMe₂ (1:2).

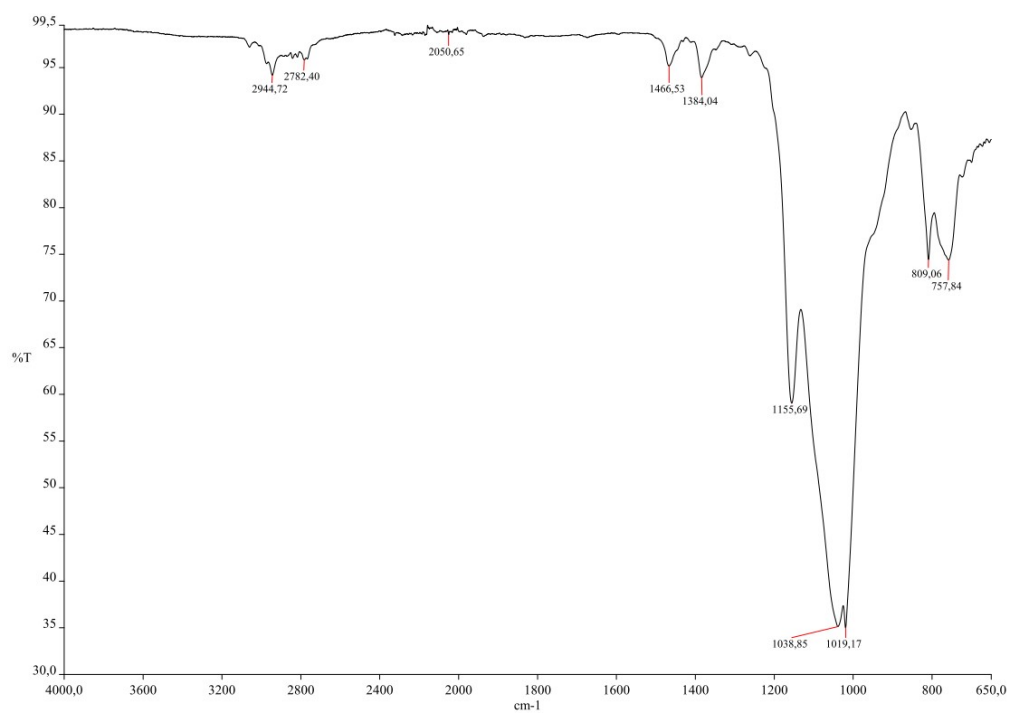


Abb. 7.11: IR-Spektrum von PMO-Si-NMe₂ (1:5).

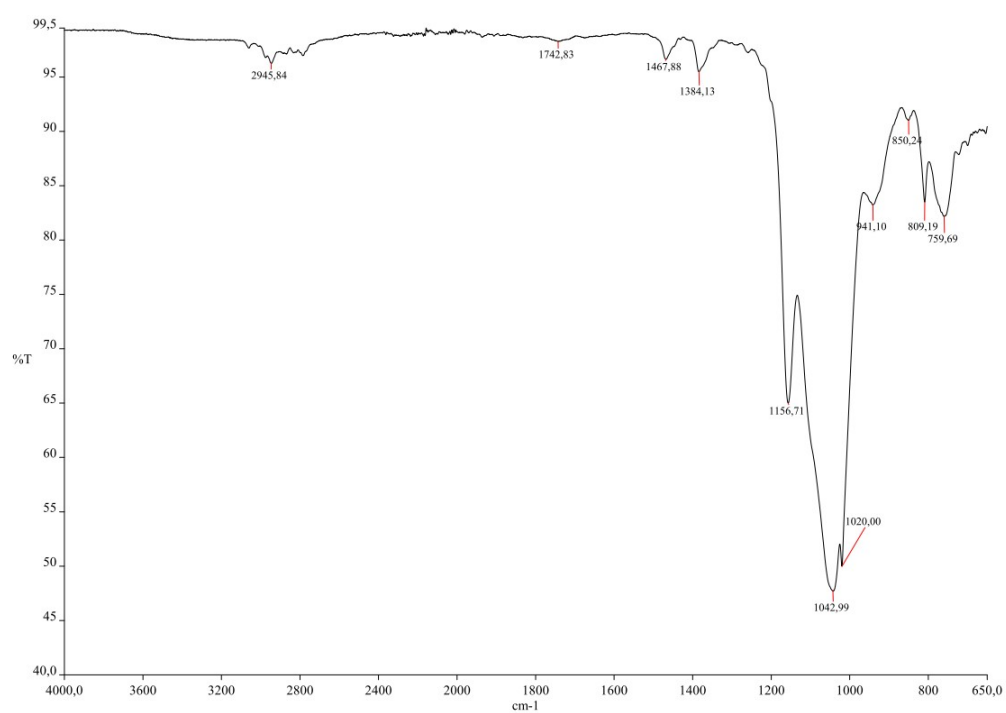


Abb. 7.12: IR-Spektrum von PMO-Si-NMe₂ (1:10).

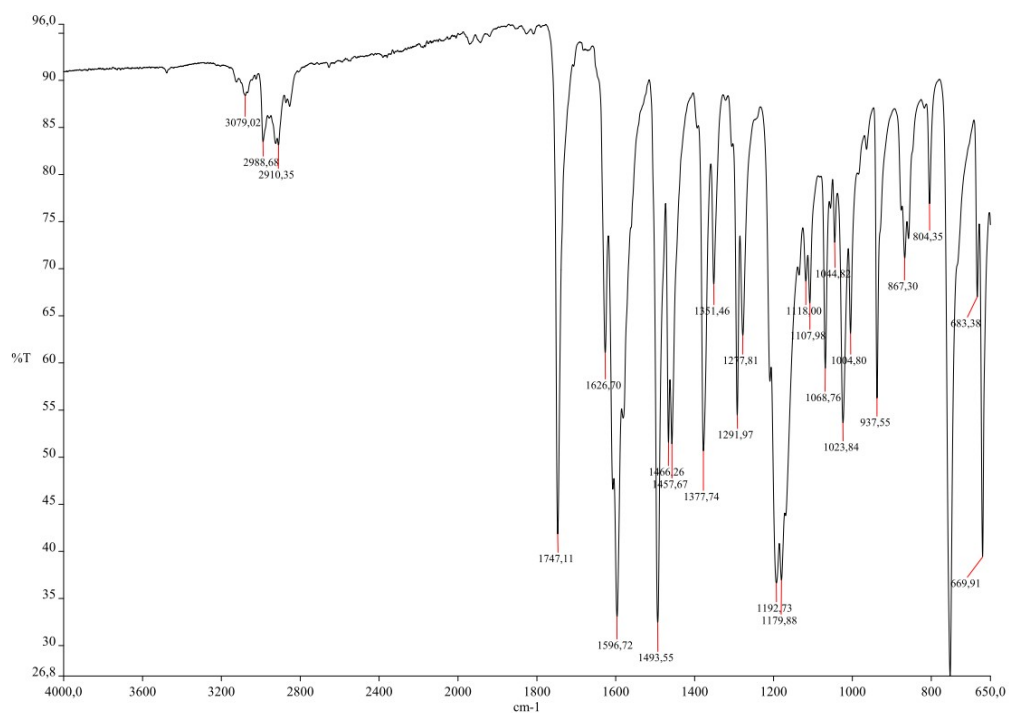


Abb. 7.13: IR-Spektrum von Ethyl-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetat.

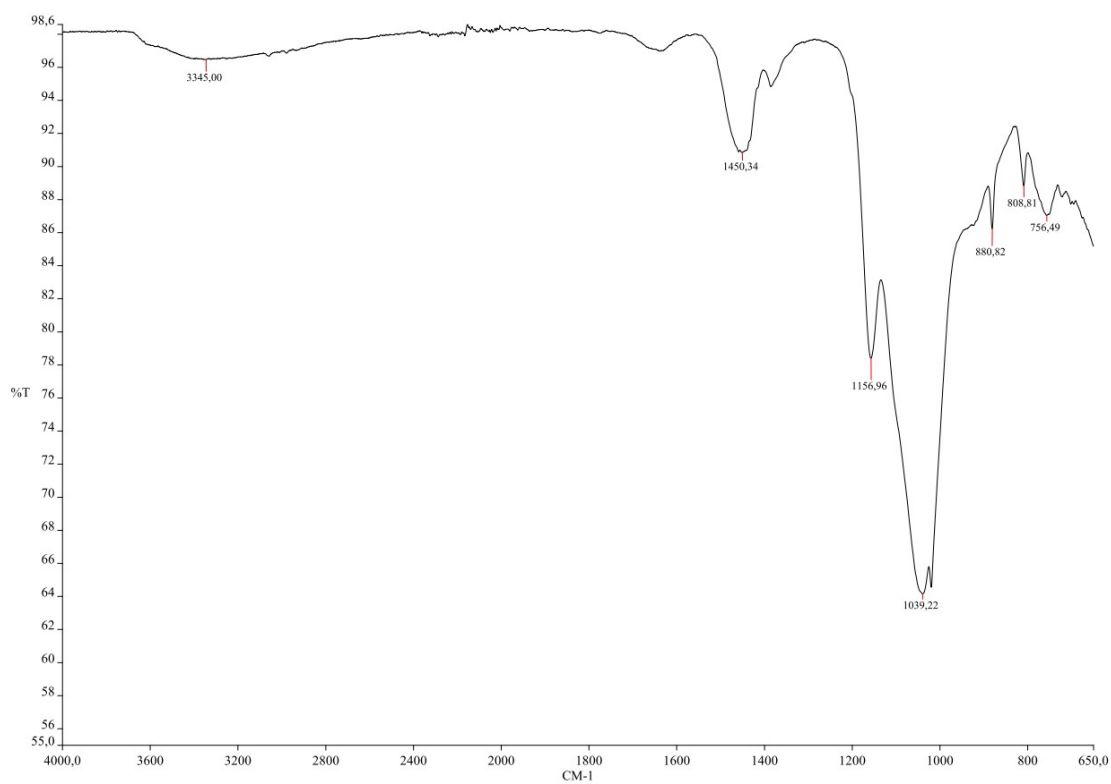


Abb. 7.14: IR-Spektrum von Fe-PMO.

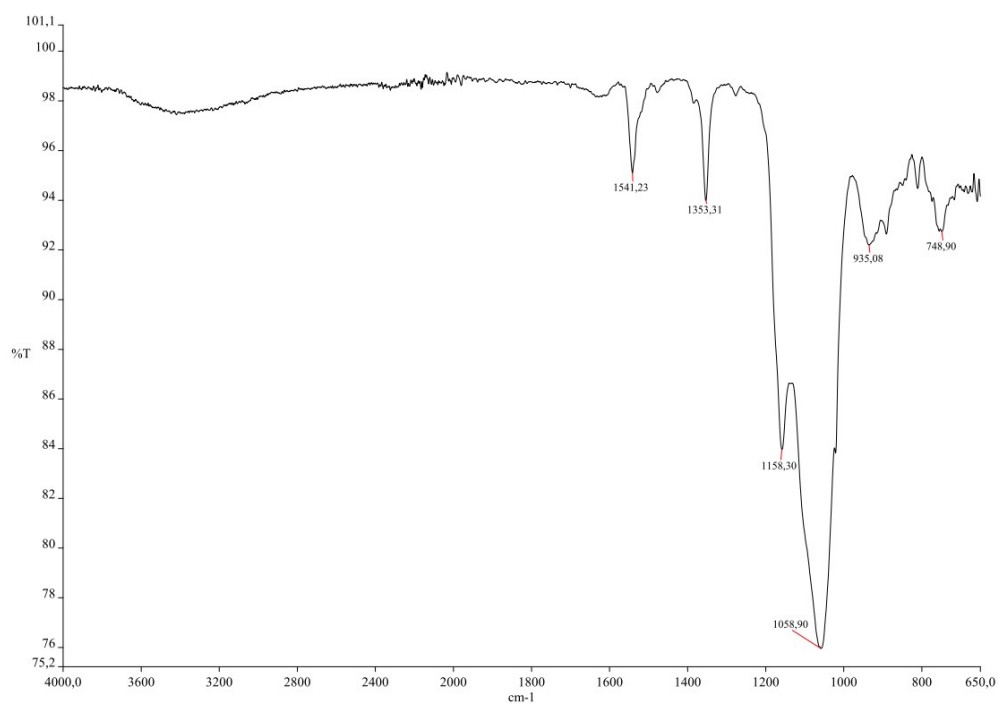


Abb. 7.15: IR-Spektrum von PMO-NO₂.

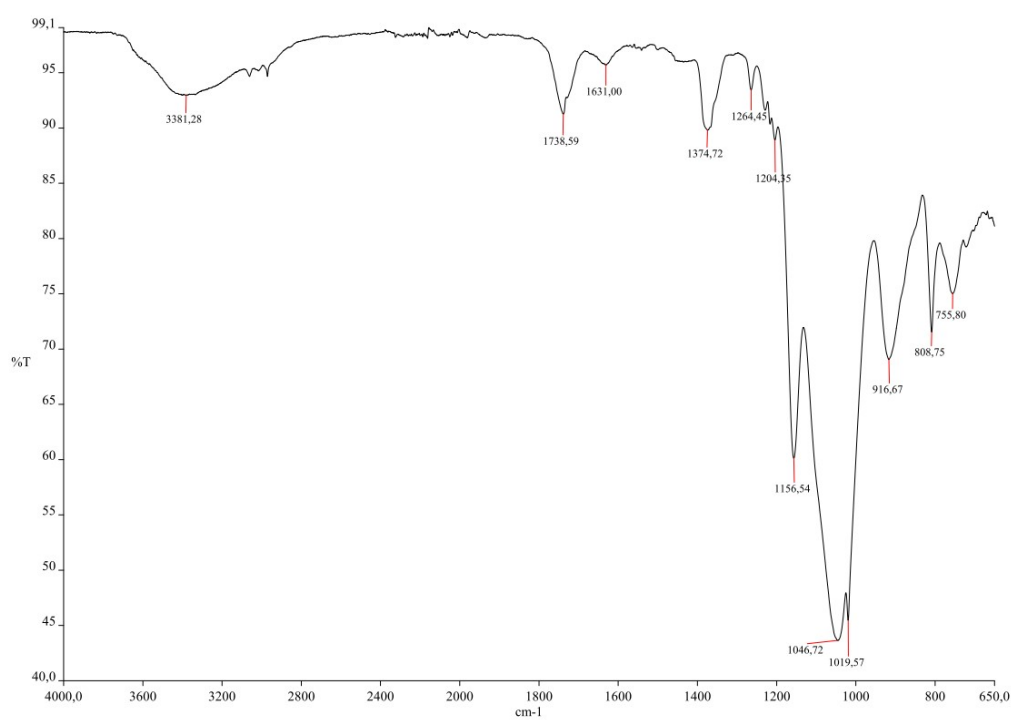


Abb. 7.16: IR-Spektrum von PMO-NH₂.

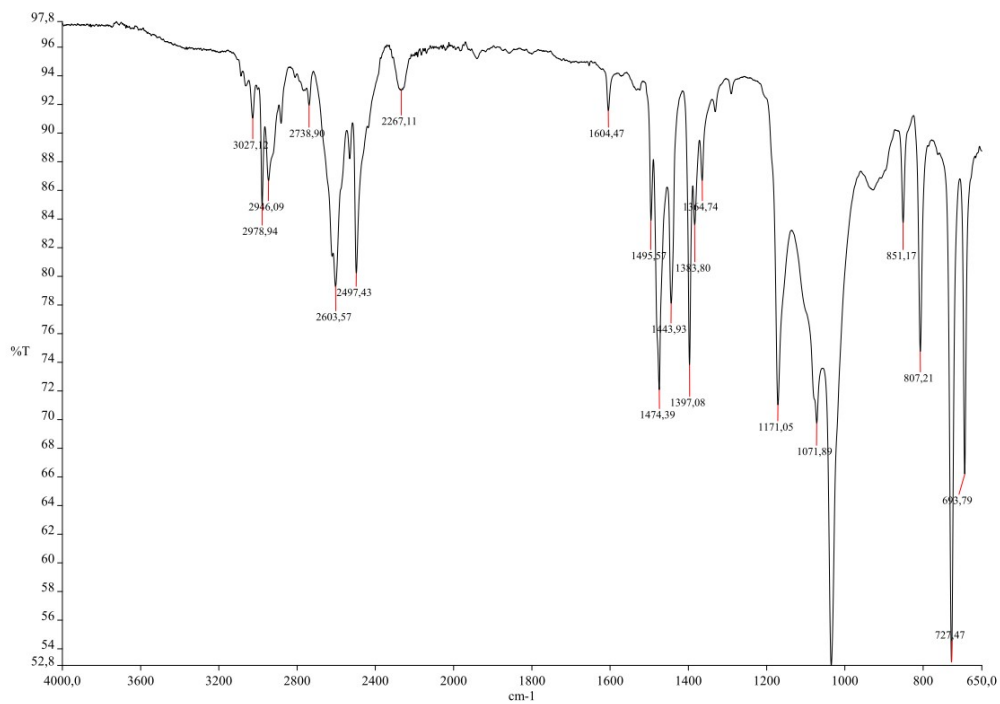


Abb. 7.17: IR-Spektrum von PMO-NCO.

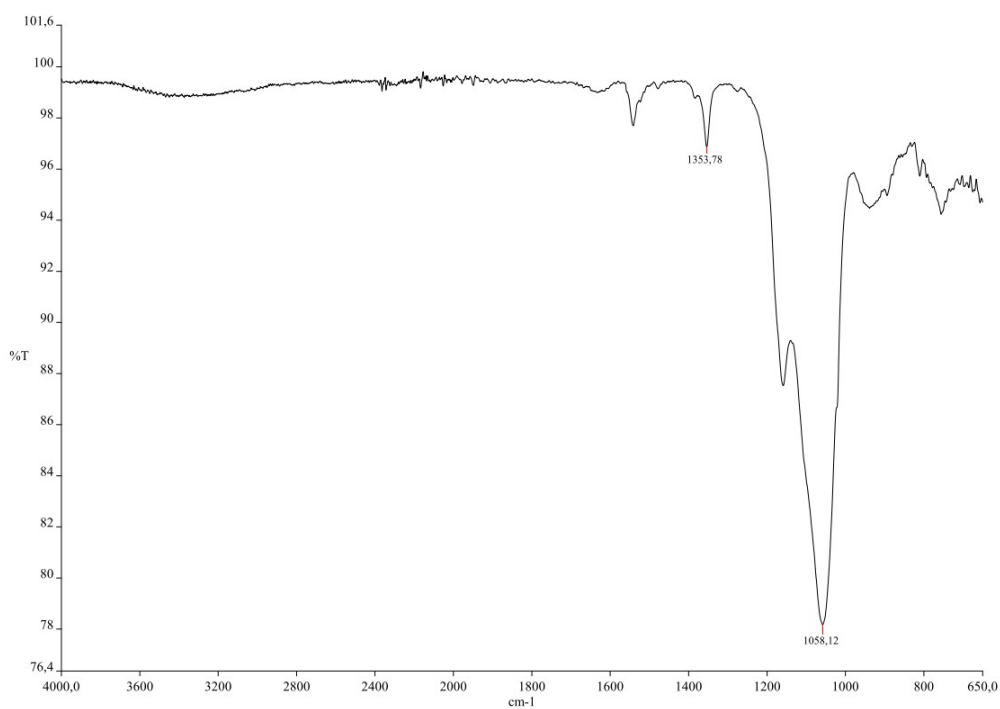


Abb. 7.18: IR-Spektrum von Fe-PMO-NO₂.

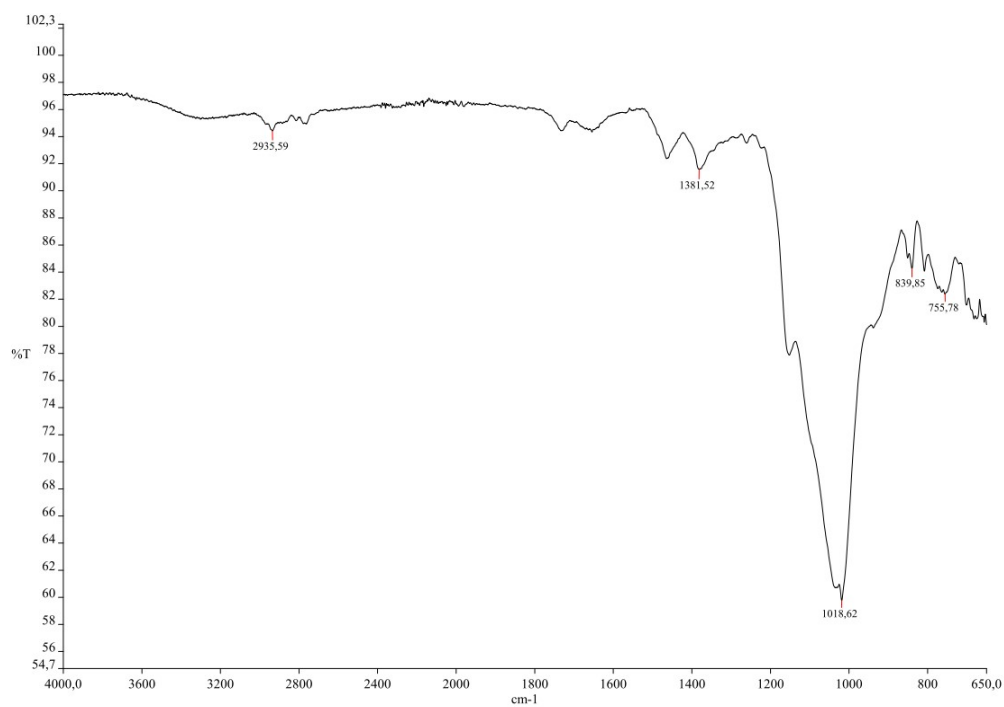


Abb. 7.19: IR-Spektrum von Fe-PMO-NMe₂.

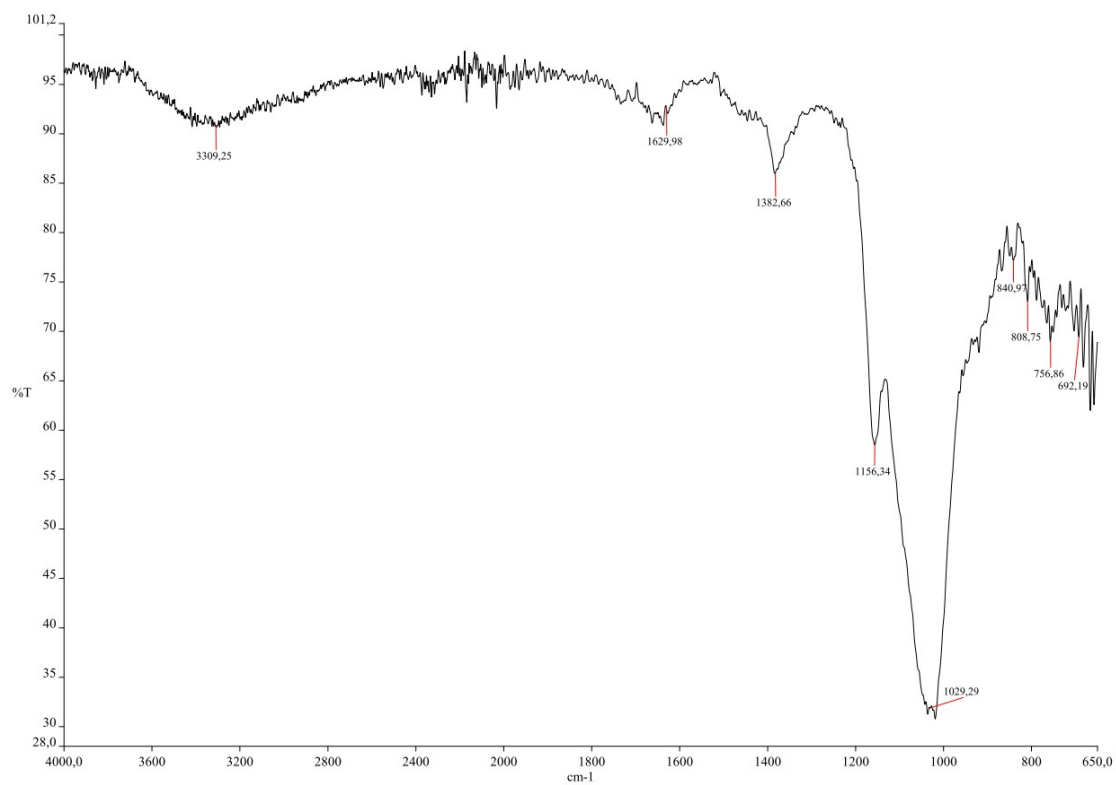


Abb. 7.20: IR-Spektrum von Fe-PMO-SH.

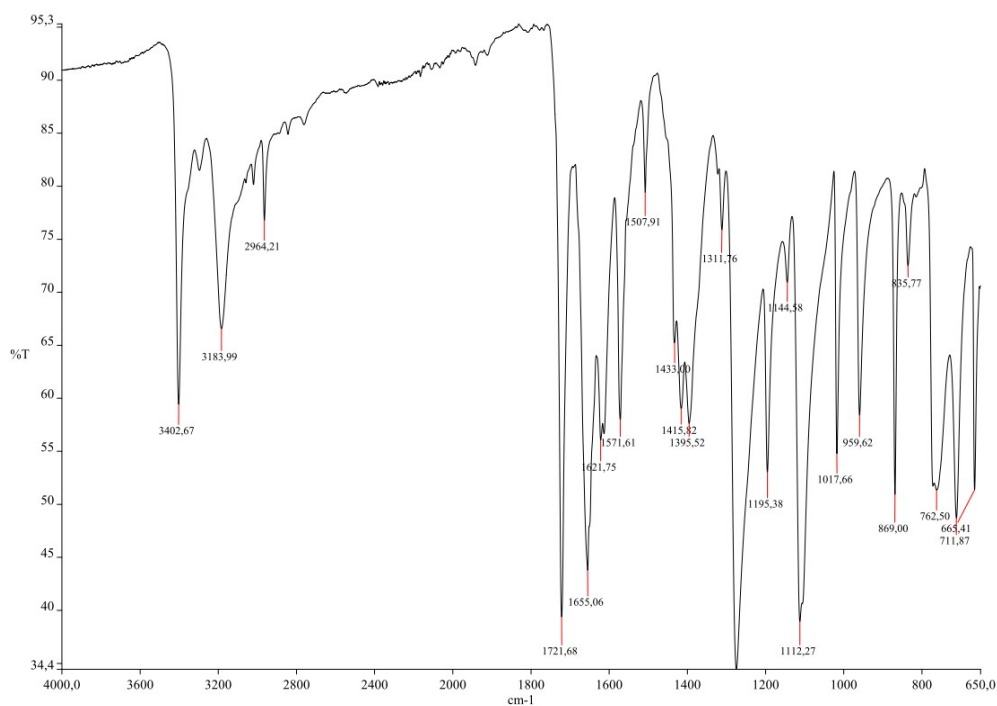


Abb. 7.21: IR-Spektrum von Methyl-4-carbamoylbenzoat.

7.2 NMR Spektren

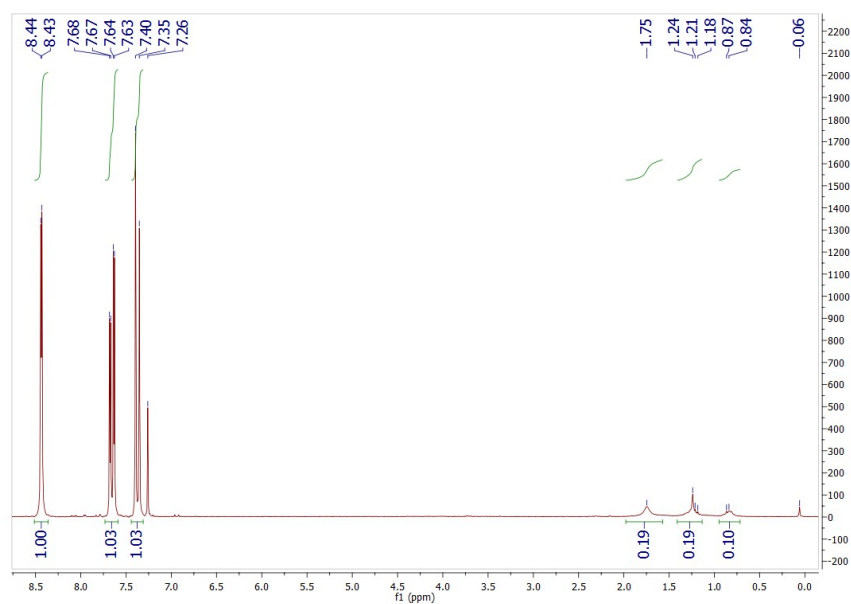


Abb. 7.22: ^1H -NMR von 2,6-Bis(triethoxysilyl)pyridin (Seite 53).

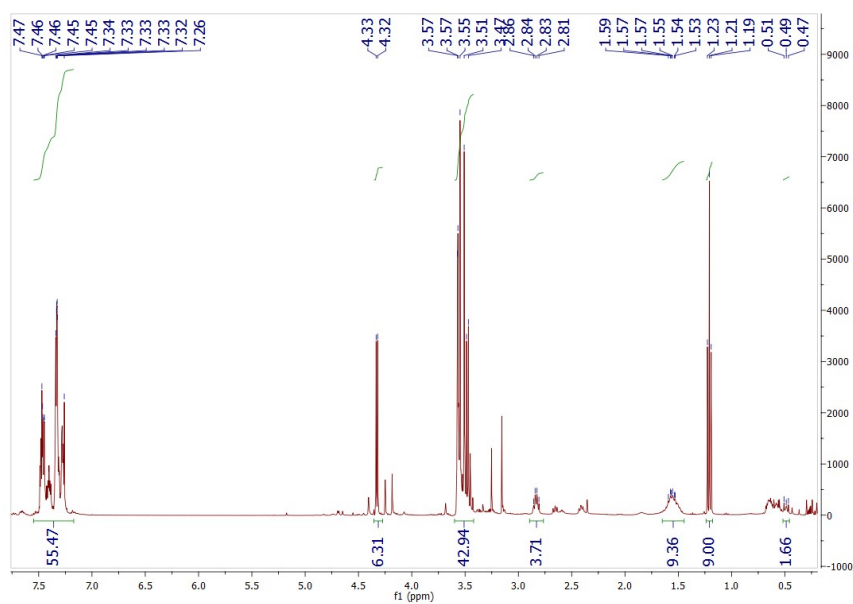


Abb. 7.23: ^1H -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin (Seite 82).

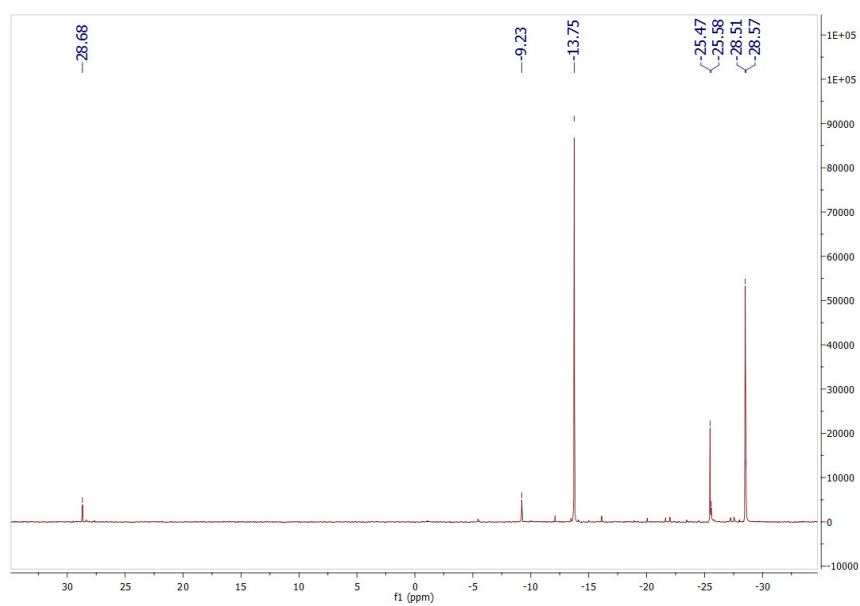


Abb. 7.24: ^{31}P -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin (Seite 82).

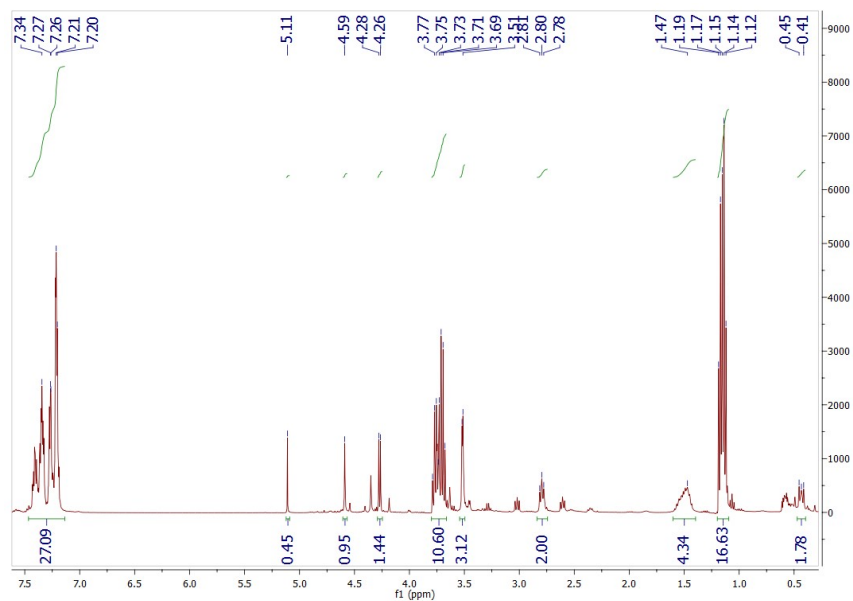


Abb. 7.25: ^1H -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin (Seite 85).

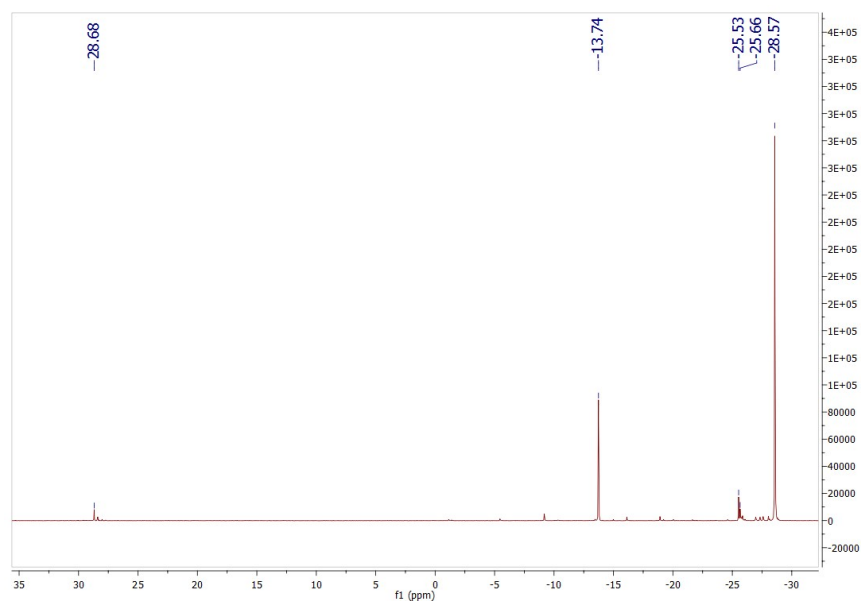


Abb. 7.26: ^{31}P -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(diphenylphosphino)methyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amin (Seite 85).

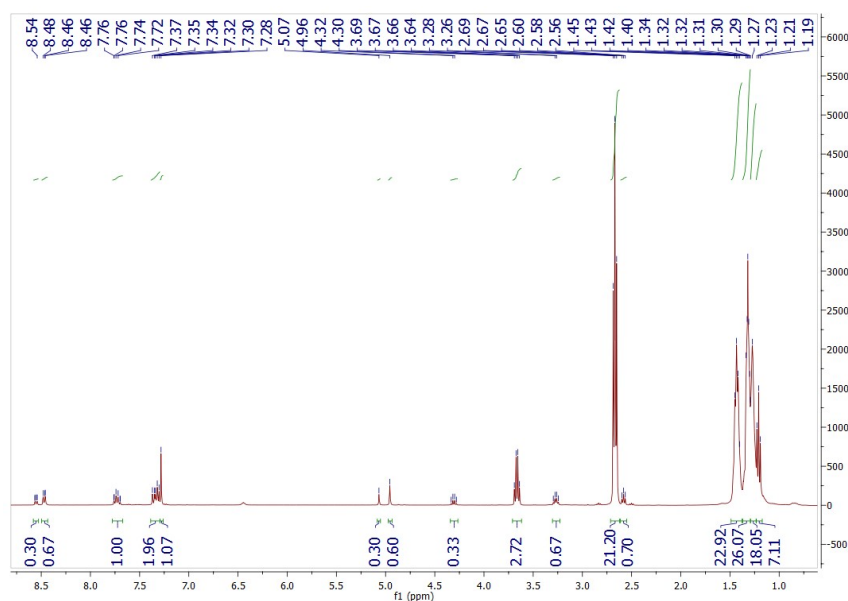


Abb. 7.27: ^1H -NMR-Spektrum von *N*-(6-Aminohexyl)-2-(9-oxoacridin-10(9H)-yl)acetamid (Seite 102).

7.3 Kristallstrukturdaten

Im Folgenden sind die Aufnahmeparameter der Kristallstrukturdaten aufgelistet. Die vollständigen Strukturdaten sind auf der beigelegten DVD zu finden. Folgende Definitionen gelten für alle Kristallstrukturen:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

mit n = number of reflexions, p = number of parameters.

7.3.1 (NH₄)₃[HC(SO₃)₃]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 13179o.

Identification code	13179o	
Empirical formula	CH ₁₃ N ₃ O ₉ S ₃	
Formula weight	307.32	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 11.3968(3) Å	α = 90°.
	b = 7.4108(2) Å	β = 99.395(3)°.
	c = 13.0535(4) Å	γ = 90°.
Volume	1087.70(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.877 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.716 mm ⁻¹	
F(000)	640	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.44 x 0.21 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	4.78 to 62.83°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	6200	
Independent reflections	1746 [R(int) = 0.0211]	
Completeness to theta = 62.83°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.47423	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1746 / 12 / 181	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0794	
R indices (all data)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0803	
Largest diff. peak and hole	0.472 and -0.393 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 13179o.

The hydrogen atoms which are bound to the nitrogen atoms (N1-N3), were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(eq) values of corresponding nitrogen atoms. The other hydrogen atom (H1) was placed in the calculated position and refined by using a riding model.

7.3.2 Na₃[HC(SO₃)₃] · 3 H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1332o.

Identification code	1332o	
Empirical formula	CH ₇ Na ₃ O ₁₂ S	
Formula weight	376.22	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.7208(4) Å	α = 90°.

	b = 9.8502(4) Å	β = 93.189(3)°.
	c = 9.8043(3) Å	γ = 90°.
Volume	1130.18(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.211 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.812 mm ⁻¹	
F(000)	760	
Crystal colour and habit	Colorless plate	
Crystal size	0.45 x 0.29 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	3.78 to 62.61°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	3606	
Independent reflections	1798 [R(int) = 0.0401]	
Completeness to theta = 62.61°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.17898	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1798 / 12 / 191	
Goodness-of-fit on F ²	1.092	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.1231	
R indices (all data)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.1263	
Extinction coefficient	0.0035(5)	
Largest diff. peak and hole	0.644 and -0.655 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1332o.

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms O10-O12, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(eq) values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.3.4 K₃[HC(SO₃)₃] · H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1358o.

Identification code	1358o	
Empirical formula	CH ₃ K ₃ O ₁₀ S ₃	
Formula weight	388.51	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 9.3533(2) Å	α = 90°.
	b = 9.3672(2) Å	β = 90°.
	c = 12.2522(2) Å	γ = 90°.
Volume	1073.47(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.404 Mg/m ³	
Absorption coefficient	17.231 mm ⁻¹	
F(000)	776	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.397 x 0.249 x 0.139 mm ³	
Theta range for data collection	5.946 to 62.724°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	6127	
Independent reflections	1714 [R(int) = 0.0432]	

Completeness to theta = 62.724°	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.301 and 0.042
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1714 / 3 / 161
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0613
R indices (all data)	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0613
Absolute structure parameter	-0.005(11)
Extinction coefficient	0.0146(7)
Largest diff. peak and hole	0.361 and -0.335 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1358o.

Hydrogen atoms, H10A and H10B, which are bound to the oxygen atom O10, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of distance restraints, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(eq) values of O10. The other hydrogen atom, H1, was placed in calculated position and refined by using a riding model.

7.3.5 Cs₂(H₃O)[HC(SO₃)₃] · H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14110o.

Identification code	14110o	
Empirical formula	CH ₆ Cs ₂ O ₁₁ S ₃	
Formula weight	556.06	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.1015(1) Å	α = 90°.
	b = 12.9463(1) Å	β = 97.778(1)°.
	c = 12.4223(2) Å	γ = 90°.
Volume	1290.92(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.861 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.175 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.21 x 0.17 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	2.84 to 32.55°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	14879	
Independent reflections	4303 [R(int) = 0.0229]	
Completeness to theta = 25.25°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.66616	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4303 / 5 / 169	
Goodness-of-fit on F ²	1.159	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0471	
R indices (all data)	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0479	
Largest diff. peak and hole	0.525 and -1.089 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 14110o.

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms O10 and O11, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(eq)$ values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.3.6 [Cr(H₂O)₆]₂[HC(SO₃)₃] · 4 H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for 13109o.

Identification code	13109o	
Empirical formula	CH ₂₁ CrO ₁₉ S ₃	
Formula weight	485.36	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.8638(2) Å	α = 90°.
	b = 9.6138(2) Å	β = 94.239(2)°.
	c = 15.7601(4) Å	γ = 90°.
Volume	1641.52(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.964 Mg/m ³	
Absorption coefficient	10.256 mm ⁻¹	
F(000)	1004	
Crystal colour and habit	Violet prism	
Crystal size	0.28 x 0.25 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	4.78 to 62.78°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	10342	
Independent reflections	2627 [R(int) = 0.0272]	
Completeness to theta = 62.78°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.50422	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2627 / 30 / 280	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0883	
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0895	
Largest diff. peak and hole	0.433 and -0.817 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 13109o.

Hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of distance restraints, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(eq)$ values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.3.7 [Co(H₂O)₆][Co(H₂O)₄(HC(SO₃)₃)₂]

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1333o.

Identification code	1333o	
Empirical formula	CH ₁₅ Co _{1.50} O ₁₆ S ₃	
Formula weight	467.70	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.6247(3) Å b = 8.1382(1) Å c = 11.5111(2) Å	α = 90°. β = 102.341(2)°. γ = 90°.
Volume	1429.89(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.173 Mg/m ³	
Absorption coefficient	18.735 mm ⁻¹	
F(000)	950	
Crystal colour and habit	Pink prism	
Crystal size	0.340 x 0.189 x 0.166 mm ³	
Theta range for data collection	5.798 to 62.583°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 15, -8 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	4330	
Independent reflections	2269 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta = 62.583°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.211 and 0.051	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2269 / 21 / 239	
Goodness-of-fit on F ²	1.085	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0933	
R indices (all data)	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0941	
Extinction coefficient	0.0039(3)	
Largest diff. peak and hole	0.628 and -0.549 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1333o.

Hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of distance restraints, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(eq) values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.3.8 [Cu(H₂O)₄]₃[HC(SO₃)₃]₂ · 2 H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for 13163o.

Identification code	13163o
Empirical formula	CH ₁₅ Cu _{1.50} O ₁₆ S ₃
Formula weight	474.62
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c

Unit cell dimensions	a = 16.2795(6) Å b = 8.0772(3) Å c = 10.7419(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.648(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1378.21(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.287 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.149 mm ⁻¹	
F(000)	962	
Crystal colour and habit	Blue block	
Crystal size	0.38 x 0.25 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	5.57 to 62.71°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	4497	
Independent reflections	2201 [R(int) = 0.0335]	
Completeness to theta = 62.71°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.51026	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2201 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0723	
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0741	
Extinction coefficient	0.0161(4)	
Largest diff. peak and hole	0.444 and -0.496 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 13163o.

All the hydrogen atoms, which are bound to oxygen atoms, were located in the difference Fourier synthesis, and then were allowed to be refined freely. The other hydrogen atom (H1) was placed in calculated position and refined by using a riding model.

7.3.9 Pb₃[HC(SO₃)₃]₂ · 7 H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14241o.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C2 H16 O25 Pb3 S6	
Formula weight	1254.08	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P n a 21	
Unit cell dimensions	a = 13.1269(2) Å b = 9.11190(10) Å c = 18.8668(3) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2256.68(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	3.691 Mg/m ³	
Absorption coefficient	22.996 mm ⁻¹	
F(000)	2280	
Crystal size	0.5 x 0.35 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	2.721 to 32.494°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	44363	
Independent reflections	7650 [R(int) = 0.0486]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	

Max. and min. transmission	0.062 and 0.006
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7650 / 26 / 369
Goodness-of-fit on F^2	1.078
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0377$, $wR2 = 0.0962$
R indices (all data)	$R1 = 0.0390$, $wR2 = 0.0972$
Absolute structure parameter	0.009(8)
Extinction coefficient	0.00132(11)
Largest diff. peak and hole	2.199 and -1.193 e. \AA^{-3}

7.4 Danksagung

Besonders danken möchte ich Prof. Dr. Werner Thiel, der nicht nur ein interessantes und herausforderndes Thema zur Verfügung gestellt hat, sondern sich auch für alle Fragen und Diskussion Zeit nahm. Im Dialog hatte er immer einen nützlichen Rat oder zumindest einen Hinweis zur Hand, ohne die so manches Vorhaben ins Stocken geraten wäre. Vielen Dank.

Ich danke auch Prof. Dr. Helmut Sitzmann für das Anfertigen des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Wolfgang Trommer für die Übernahme der Leitung der Prüfungskommission.

Desweiteren möchte ich mich bedanken bei:

Meiner Freundin Anna Nehring für ihre Geduld besonders in den letzten Phasen der Anfertigung dieser Arbeit.

Agnes Fizia, Erik Enderle, Roland Schoch und Benjamin Oelkers, mit denen ich die Freude hatte ein Labor teilen zu dürfen. Mit Euch gab's nie schlechte Laune.

Den Grillkonstrukteuren Oliver Groß, Tobias Eger und Roland Schoch mit denen zusammen man einen Grill für 50 Leute entwerfen und zusammenschweißen kann.

Christiane Müller und Benjamin Oelkers für Messen zahlreicher NMR-Spektren.

Alex Wagener, Sascha Follmann und Oliver Malter aus dem AK Ernst für das Messen vieler BET, TGA und XRD Analysen.

Yu Sun und Benjamin Oelkers für die kristallographischen Messungen.

Manuel Zimmer und Tajana Wall aus dem AK Gerhards für die Durchführung der Fluoreszenzmessungen.

Serhiy Demeshko aus dem AK Meyer der Universität Göttingen für die SQUID-Messungen.

Allen Kollegiaten und Leitern des Forschungskollg MAGNENZ für die Möglichkeit der interdisziplinären Zusammenarbeit.

Ruth Bergsträßer, Elke Biehl, Birgit Dusch und Jana Ellmer aus der Analytikabteilung der TU Kaiserslautern für das Anfertigen der Elementaranalysen und der AAS Messungen.

Meinen Forschungspraktikanten Anke Stamm, Christian Roth, Timur Abliev, Marko Andres und Richard Fehmel für das tatkräftige Mitarbeiten.

Benjamin Oelkers für das Korrekturlesen und die daraus folgenden guten Ratschläge.

Ina Berwanger-Nicklas für das Angehen und Lösen aller organisatorischen Probleme.

Allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitskreise Thiel und Sitzmann für die gute Stimmung und das freundliche Miteinander.

Dem Forschungskolleg MAGNENZ und der Forschungsinitiative RLP Forschungsschwerpunkt Nanostrukturierte Katalysatoren (NanoKat) für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern, die mir den eingeschlagenen Weg ermöglicht und mich dabei stets unterstützt haben.

7.5 Zusammenfassung

Periodisch mesoporöse Organokieselgele (PMOs) sind anorganisch-organische Hybridmaterialien, die aus organischen Brückenmolekülen R, z. B. Phenyleneinheiten, und diese verbindende, glasartigen Si-O-Si-Einheiten aufgebaut sind. Formal bestehen sie aus $[\text{O}_{1,5}\text{Si-R-SiO}_{1,5}]$ -Einheiten. Sie verbinden die Möglichkeiten über organische Synthesechemie Veränderungen an den Brückenmolekülen durchzuführen mit der Beständigkeit von Silikaten gegenüber thermischen und chemischen Einflüssen. Durch strukturgebende Template werden sie mit Mesoporen dargestellt und erhalten so neben einer sehr engen Porenradienverteilung auch eine sehr hohe spezifische Oberfläche im Bereich von 500-1000 m²/g.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Modifikation von Phenylen-PMOs auf zwei grundverschiedene Arten. Die erste ist die Pfropfungsmethode, bei der reaktive Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche des PMOs dazu genutzt werden, an Alkoxysilylgruppen gebundene funktionelle Gruppen auf die Oberfläche aufzubringen. Die zweite Art ist die Aromatenchemie, mit der die verbrückende Phenylengruppe modifiziert werden kann. Erfolgreich auf die Oberfläche eines PMOs aufgebracht wurden Diaminomethyl-, Mercapto-, Isocyanat- und eine neu synthetisierte *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)amingruppe. Die Mercapto- und die *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)amingruppe wurden im Folgenden genutzt um die katalytisch aktiven Metalle Quecksilber und Rhodium zu binden. Die so dargestellten, heterogenisierten Katalysatoren wurden in Testreaktionen eingesetzt und mit ihren Homogenvarianten verglichen. Die immobilisierten Varianten verzeichneten insgesamt eine Abnahme der katalytischen Aktivität, boten allerdings auch niedrige Abgabewerte der Metalle an die Reaktionslösung. Außerdem heterogenisiert wurde Acridon, ein extrem stark fluoreszierendes Molekül mit hoher Quantenausbeute über die Anbindung an eine Isocyanatgruppe. Fluoreszenzmessungen ergaben die Veränderung des Absorptionsspektrums. Im Rahmen des MAGNENZ Forschungskollegs wurde nach einer Möglichkeit gesucht, ein Trägermaterial so zu verändern, dass es magnetisch abtrennbar ist. Durch Einbau von superparamagnetischen Maghemitnanopartikeln in den Phenylen-PMO konnte dieses Ziel verwirklicht werden. Das resultierende Material reagiert empfindlicher auf die Anwesenheit von Säuren, behält aber seine Resistenz gegenüber thermischen Einwirkungen und kann weiterhin in allen üblichen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Das letzte Kapitel behandelt die gefundenen Kristallstrukturen von Methantrisulfonsäure, einer Säure die ebenfalls für das Forschungskolleg MAGNENZ von Interesse war.

7.6 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Dirk Schaffner

Schulischer Werdegang:

1990-1994 Grundschole Kordel
1994-2003 Auguste-Viktoria-Gymnasium, Trier
Schulabschluss: Abitur im März 2003

Studium:

2003-2010 Studium Diplom-Chemie,
Technische Universität Kaiserslautern

Promotion:

2010 - 2014 Fachbereich Chemie, AK Prof. Dr. W. Thiel
Technische Universität Kaiserslautern

Berufserfahrung:

Praktikum: Fachhochschulpraktikum im Fachbereich Physik, FH Trier,
Januar 2000
Aushilfstätigkeit Caritas-Verband Trier, April 2003
Auslandspraktikum NATO-Headquarters, Brüssel, März – April 2009

Postervorstellungen auf Konferenzen:

NanoKat 2011, Kaiserslautern
NanoKat 2012, Kaiserslautern
Wöhler Tagung 2012, Göttingen
Zeolith Tagung 2013, Hamburg
Zeolith Tagung 2014, Paderborn

Fortbildungen:

Summer School on Green Chemistry 2011, Göttingen

Joint Workshop of PhD Program "Catalysis for Sustainable Synthesis" (CaSuS) and Landesforschungsschwerpunkt "Nanostrukturierte Katalysatoren für eine effizientere Nutzung von Rohstoffen" (NanoKat) 2012, Braunfels

Magnenz Summer School 2013, Birkenfeld

GDCh Modulkurs "BWL für Chemiker: Unternehmensstrategien in der Chemischen Industrie" 2013, Münster

GDCh Modulkurs "BWL für Chemiker: Wettbewerbsanalyse in der Chemischen Industrie 2013", Münster

Benoteter Sprachkurs Englisch C1 "Konversation und Wortschatz" 2013, Kaiserslautern

GDCh Modulkurs "BWL für Chemiker: Produktmanagement in der Chemischen Industrie 2013", Münster

GDCh Modulkurs "BWL für Chemiker: Innovationsmanagement in der Chemischen Industrie 2013", Münster

MAGNENZ Kompaktkurs "Modellbildung und Simulation" 2013, Birkenfeld

Abschluss des Seminarprogramms "Geprüfter Projektmanager Wirtschaftschemie GDCh" 2014, Frankfurt

MAGNENZ Kompaktkurs Upstreaming in Biotechnology 2014, Birkenfeld